УДК 666.949:666.767

Е. И. Румынская[1], М. И. Кузьменков[2], М. И. Кулак[2]
[1]Белорусский национальный технический университет
[2]Белорусский государственный технологический университет

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННОГО ОГНЕЗАЩИТНОГО МАТЕРИАЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕОРИИ ФРАКТАЛОВ

Дано обоснование перспективности использования теории фракталов для разработки статистической теории, позволяющей с единых позиций описывать физико-технические свойства композиционного огнезащитного материала на основе магнийаммонийхромфосфатной вяжущей системы $NH_4H_2PO_4$ – $(NH_4)_2HPO_4$ – MgO – Cr_2O_3 – H_2O и минерального наполнителя вермикулита. Создан концептуальный подход для исследования и математического описания взаимозависимости состава, структуры и свойств разрабатываемого композиционного огнезащитного материала.

Ключевые слова: вермикулит, композиционный материал, магнийаммонийхромфосфатная вяжущая система, минеральный наполнитель, огнезащитный материал.

E. I. Rumynskaya[1], M. I. Kuz'menkov[2], M. I. Kulak[2]
[1]Belarusian National Technical University
[2]Belarusian State Technological University

INVESTIGATION OF PROPERTIES OF COMPOSITE FIRE-PROOF MATERIAL USING THE THEORY OF FRACTALS

The substantiation of perspectives of the usage of the theory of fractals for statistical theory development is given. The theory allows describing from a unified position physical and technical properties of the flame retardant composite material based on magnesium – ammonium – chrome – phosphate binder system $NH_4H_2PO_4$ – $(NH_4)_2HPO_4$ – MgO – Cr_2O_3 – H_2O and mineral filler. A conceptual approach to the study and the mathematical description of the composition interdependence, structure and characteristics of the composite flame retardant material is given.

Key words: vermiculite, composite material, magnesium – ammonium – chrome – phosphate binder system, mineral filler, fireproof material.

Введение. Целью работы являлось создание концептуального подхода для исследования и математического описания взаимозависимости состава, структуры и свойств композиционного огнезащитного материала на основе магнийаммонийхромфосфатной вяжущей системы ($NH_4H_2PO_4$ – $(NH_4)_2HPO_4$ – MgO – Cr_2O_3 – H_2O) и минерального наполнителя (вспученного вермикулита).

Сведения относительно составов и изменения свойств данного композиционного огнезащитного материала в литературных и патентных источниках не представлены. Используя основные положения теории фракталов, разработана статистическая теория, позволяющая с единых позиций описывать физико-технические свойства огнезащитного материала. Данный подход также по аналогии можно применять для композиционных материалов различных видов. Для понимания концепции ниже приведены термины и основные теоретические подходы теории фракталов [1].

Фракталом называют математическое множество, обладающее свойством самоподобия, т. е. однородности в различных шкалах измерения, при этом любая часть фрактала подобна всему множеству целиком. Фрактальным кластером (от англ. *cluster* – скопление) принято называть фрактальный агрегат, образовавшийся при ассоциации частиц. Фракталы, при построении которых случайным образом изменяются какие-либо параметры, называют стохастическими.

Объектом описания теории фракталов являются самоподобные множества дробной топологической размерности. Наряду с наличием дробной размерности, одним из наиболее значимых свойств фракталов является их самоподобие, т. е. локальная инвариантность относительно полугруппы. Для регулярных фракталов самоподобие – это точное свойство, для стохастических – усредненное.

В настоящей работе с использованием различных теоретических подходов, в том числе и методов теории перколяции, разработанные композиционные материалы с дисперсным наполнителем рассматривались в качестве стохастических фракталов, которые в данном случае являются наиболее подходящей и удобной модельной средой.

Использованный фрактальный подход к описанию матричной структуры композиционных материалов позволяет последовательно усложнять строение и набор рассматриваемых структур и описывать их свойства.

Математическое описание взаимозависимости состава, структуры и свойств разрабатываемого композиционного материала позволяет постоянно совершенствовать методы исследования, максимально сократить число экспериментальных измерений, разработать принципы сравнения эксплуатационных качеств материала, упростить и автоматизировать процесс обработки данных и подготовки технической документации, расширить возможности использования информации в расчетах конкретных конструкций и изделий.

Основная часть. Исследуемые композиционные огнезащитные материалы структурно можно представить взаимодействием двух матричных систем: матрицы из магнийаммонийхромфосфатного связующего (рис. 1, *б*) и матрицы из распределенного дисперсного наполнителя вермикулита (рис. 1, *а*).

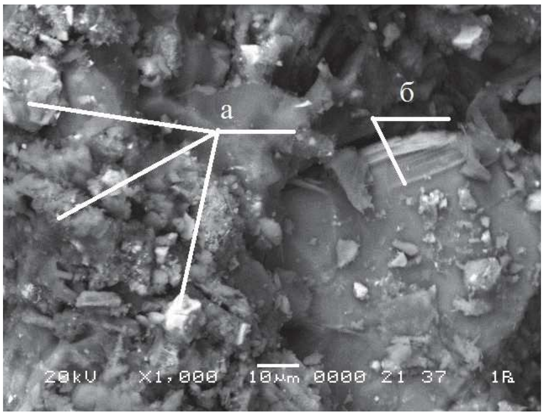

Рис. 1. Микроструктура огнезащитного покрытия:
а – кристаллическая структура связующего;
б – кристаллическая структура
дисперсного наполнителя

В отношении математического моделирования изменения свойств разрабатываемых огнезащитных покрытий явлением перколяции (от лат. *percōlāre* – просачиваться, протекать) будет выступать явление перехода от случая, когда структура и свойства рассматриваемого кластера будут определяться свойством матрицы из связующего, к случаю, когда структура и свойства кластера будут определяться свойством наполнителя. Для исследуемого огнезащитного материала явление перколяции будет происходить при содержании наполнителя вермикулита 20 мас. %.

Для математического описания зависимости «свойство − степень наполнения» (например, прочности при сжатии или адгезии и др.) осуществлялась разработка приемлемых аппроксимирующих выражений (регрессионных математических моделей). На первом этапе работы разработано линейное выражение следующего вида:

$$f(x) = \sigma(x) = a - bx_i, \qquad (1)$$

где $f(x)$ – значение показателей свойств (например, прочности при сжатии связующей матрицы $\sigma(x)$), выходная измеряемая величина; a и b – постоянные коэффициенты, которые подбираются по экспериментальным данным; x_i – объемная доля наполнителя (входные переменные, так называемые факторы, значения которых удобно представлять в виде табличных данных).

Для построения регрессионной функции $f(x)$ использовался метод наименьших квадратов (МНК), в соответствии с которым сумма квадратов отклонений (разность между экспериментальными и теоретическими значениями) должна быть минимальной:

$$\sum_{i}^{n} e_i^{\,2} = \sum_{i=1}^{n} (f_i - y_i)^2 \to \min, \qquad (2)$$

где $\sum_i e_i^2$ − сумма среднеквадратичных отклонений.

Метод наименьших квадратов позволяет найти коэффициенты функции $f(x_1, x_2, \ldots, x_k)$.

В случае линейной регрессии с использованием линейного выражения общего вида

$$y = b_0 + b_1 x_1 \qquad (3)$$

матричная система уравнений для выражения (3) имеет вид

$$A \cdot \vec{b} = c$$

или

$$\begin{pmatrix} 1 & \bar{x} \\ \bar{x} & \overline{x^2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_0 \\ b_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \bar{y} \\ \overline{xy} \end{pmatrix}.$$

Эту же систему уравнений можно представить в следующем виде:

$$\begin{cases} b_0 n + b_1 \sum\limits_{i=1}^{n} x_i = \sum\limits_{i=1}^{n} y_i, \\ b_0 \sum\limits_{i=1}^{n} x_i + b_1 \sum\limits_{i=1}^{n} x_i^2 = \sum\limits_{i=1}^{n} y_i x_i. \end{cases} \qquad (4)$$

Рассмотрим способ построения регрессионной функции $f(x)$ методом МНК на примере исследования зависимости прочности при сжатии композиционного материала (y) от содержания наполнителя вермикулита (x), результаты которого приведены в таблице.

Зависимость прочности при сжатии композиционного материала (*y*) от содержания наполнителя вермикулита (*x*)

i	1	2	3	4	5	6	7	Σ
x, мас. %	0,1	5	10	15	20	25	30	105,1
y, МПа	22,1	10,5	7	4,3	2,6	1,5	1,4	49,4
x^2	0,01	25	100	225	400	625	900	2275
xy	2,21	52,5	70	64,5	52	37,5	42	320,71

Графическое представление данных (рис. 2) позволяет заключить, что экспериментальные значения близки к некоторой прямой.

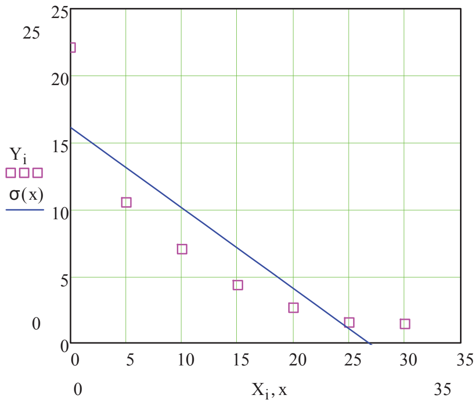

Рис. 2. Зависимость прочности при сжатии покрытия от содержания наполнителя

Систему (4) можно записать в виде

$$\begin{cases} 7b_0 + 105{,}1b_1 = 49{,}4, \\ 105{,}1b_0 + 2275b_1 = 320{,}71. \end{cases} \quad (5)$$

В результате решения системы уравнений (5) с помощью программного обеспечения Mathcad были определены значения коэффициентов $b_0 \approx 16{,}122$ и $b_1 \approx -0{,}604$. Таким образом, линейная регрессия зависимости прочности при сжатии покрытия от содержания наполнителя будет представлена функцией:

$$\sigma(x) \approx f(x) = 16{,}122 - 0{,}604x. \quad (6)$$

Как видно из рис. 2, линейная функция удовлетворительно описывает зависимость прочности от содержания наполнителя в количестве 20 мас. %. При больших значениях наполнения зависимость становится существенно нелинейной. Рассмотрим далее, как можно улучшить теорию.

В общем виде нахождение регрессионной зависимости для экспериментальных данных включает два этапа:

1) выбор вида аппроксимирующей функции $f(x)$;

2) определение значения ее коэффициентов.

В случаях, когда график однофакторной регрессии близок к прямой линии или параболе, для определения параметров рассматриваемой функции применяют МНК. Если для аппроксимации выбрана известная стандартная математическая функция (например, экспоненциальная $y = be^{ax}$, логарифмическая $y = a\lg(x + b)$ и др.), то для приведения зависимости к линейной следует провести замену координат. При этом нормальная система МНК будет иметь самый простой вид.

Для определения вида оптимально подходящей функции, кроме графического метода, используются условия постоянства соответствующих разделенных разностей:

$$x := \begin{pmatrix} 0.01 \\ 5 \\ 10 \\ 15 \\ 20 \\ 25 \\ 30 \end{pmatrix} \qquad y := \begin{pmatrix} 22.1 \\ 10.5 \\ 7.0 \\ 4.3 \\ 2.6 \\ 1.5 \\ 1.4 \end{pmatrix}$$

Согласно данным условиям, для точек, лежащих на прямой, должны быть постоянны разделенные разности первого порядка:

$$\frac{y_{i+1} - y_i}{x_{i+1} - x_i} = \text{const}.$$

Оценку разделенных разностей первого порядка удобно использовать после линеаризации стандартных математических функций. В данном случае проводят замену координат, соответствующих функции, которая рассматривается в качестве аппроксимирующей, и вычисляют для новых координат значения разделенных разностей.

Так, показательную функцию $y = be^{ax}$ можно прологарифмировать, получив выражение $\ln y = \ln b + ax$. Из сравнения данного уравнения с уравнением прямой $Y = B_0 + B_1X$ найдем формулы для замены координат $X = x$, $Y = \ln y$.

Для выбора наиболее подходящей функции предварительно требуется проанализировать графики исходных данных в новых системах координат и далее рассматривать лишь те из них, где точки *y* близки к некоторой прямой.

На следующем этапе коэффициенты линейной функции можно найти по МНК, а затем выполнить обратную замену координат.

Построение математической модели на основе экспериментальных данных, являющихся случайными величинами, не ограничивается определением коэффициентов регрессионного уравнения. Далее с использованием статистических методов производится регрессионный и корреляционный анализ, который включает в себя следующие этапы:

– оценка качества проведения опытов;

– нахождение и проверка значимости коэффициентов уравнения регрессии;

– оценка адекватности полученного уравнения исследуемому процессу.

Ниже приведен практический пример построения математической модели изменения прочности при сжатии композиционного огнезащитного материала с различным содержанием дисперсного наполнителя, позволяющей прогнозировать вариацию данного показателя.

С помощью математического пакета Mathcad 15.0 выполнена разработка математических регрессионных моделей прочности при сжатии композиционного огнезащитного материала.

Исходя из результатов предварительно проведенного анализа графического представления данных зависимости прочности при сжатии огнезащитного покрытия от содержания наполнителя (рис. 3) выбрана экспоненциальная аппроксимирующая функция.

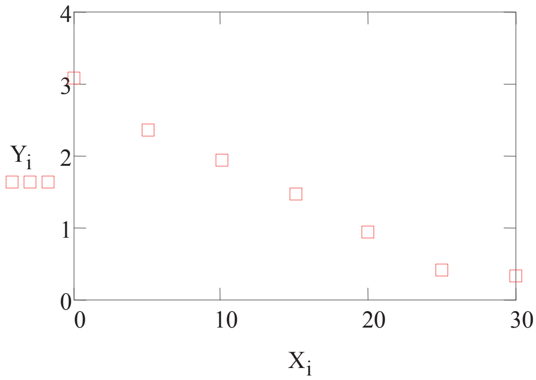

Рис. 3. Зависимость прочности при сжатии покрытия от содержания наполнителя, построенная после замены координат с помощью экспоненциальной аппроксимирующей функции

Осуществим замену координат:

$$X_i := x_1.\ Y_i := \ln(y_1)$$

Расчет коэффициентов выполним в Mathcad 15.0 по МНК:

$$j := 1 \,..\, n-1$$

$$k_j := \frac{Y_{j+1} - Y_j}{X_{j+1} - X_j}$$

$$A := \begin{bmatrix} n & \sum_{i=1}^{n} X_i \\ \sum_{i=1}^{n} X_i & \sum_{i=1}^{n} (X_i)^2 \end{bmatrix}$$

$$A := \begin{bmatrix} 7 & 105.01 \\ 105.01 & 2.275\times10^3 \end{bmatrix}$$

$$M := \begin{bmatrix} \sum_{i=1}^{n} Y_i \\ \sum_{i=1}^{n} (Y_i \cdot X_i) \end{bmatrix}$$

$$M := \begin{bmatrix} 10.549 \\ 92.467 \end{bmatrix}$$

$$B := A^{-1} \cdot M$$

$$B_1 := 2.917$$

$$B_2 := -0.094$$

$$B = \begin{pmatrix} 2.917 \\ -0.094 \end{pmatrix}$$

$$r := 0.2 \,..\, 50$$

$$P(r) := B_1 + B_2 \cdot r$$

Зависимость прочности при сжатии огнезащитного покрытия от содержания наполнителя, построенная на основании полученной регрессионной модели $y \approx f(x) = 2{,}917 - 0{,}094x$, приведена на рис. 4.

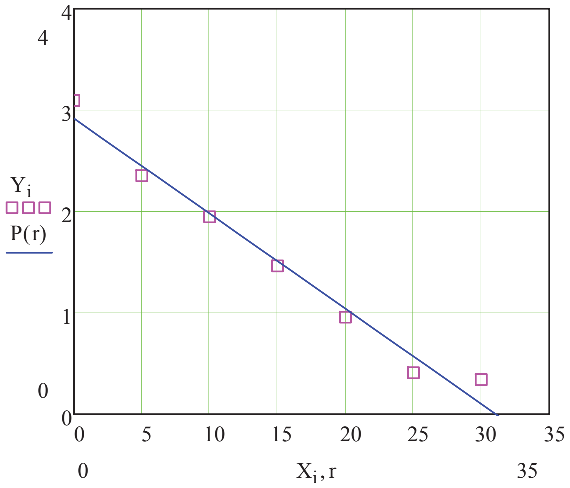

Рис. 4. Зависимость прочности при сжатии покрытия от содержания наполнителя, построенная на основании полученной регрессионной модели $y \approx f(x) = 2{,}917 - 0{,}094x$

Далее производим обратную замену координат:

$$\sigma(x) = \exp(2{,}917 - 0{,}094x). \qquad (7)$$

Качество проведения эксперимента определяли в ходе проверки однородности дисперсии.

Зависимость прочности при сжатии покрытия от содержания наполнителя, построенная с использованием полученной регрессионной модели $\sigma(x) = \exp(2{,}917 - 0{,}094x)$, представлена на рис. 5.

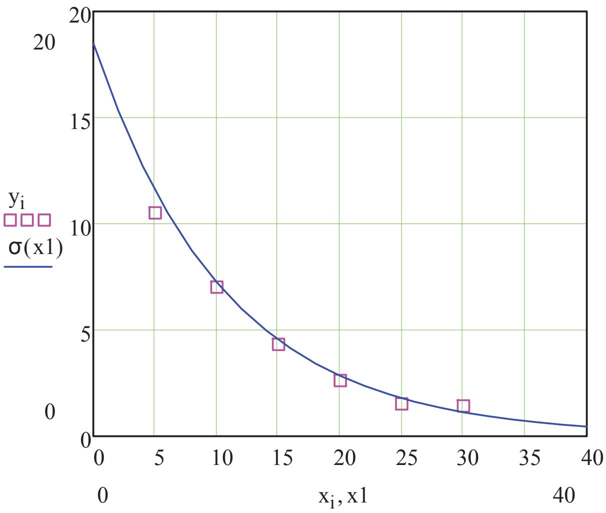

Рис. 5. Зависимость прочности при сжатии покрытия от содержания наполнителя, построенная с помощью полученной регрессионной модели $\sigma(x) = \exp(2{,}917 - 0{,}094x)$

Пусть y_j – результат, полученный в i-м опыте в ходе его j-й проверки (j-й параллельный опыт), тогда среднее по параллельным опытам значение i-го эксперимента равно:

$$\mathrm{ys} := \frac{\sum_{j=1}^{n} y_j}{n} \qquad \mathrm{ys} = 7.057$$

$$\mathrm{Prs} := \frac{\sum_{j=1}^{n} \mathrm{Pr}(x_j)}{n} \qquad \mathrm{Prs} = 6.779$$

Дисперсию адекватности вычисляли по следующей формуле:

$$\mathrm{Sy} := \frac{\sum_{j=1}^{n} (y_j - \mathrm{ys})^2}{n} \qquad \mathrm{Sy} = 46.928$$

После этого рассчитывали среднее значение дисперсий – дисперсию воспроизводимости:

$$\mathrm{SPr} := \frac{\sum_{j=1}^{n} (\mathrm{Pr}(x_j) - \mathrm{Prs})^2}{n} \qquad \mathrm{SPr} = 34$$

Критерий Фишера будет определяться по выражению

$$F = \frac{D_{\text{ад}}}{D_{\text{восп}}}$$

или

$$F = \frac{S_y}{S\,Pr}.$$

Для вычисления критерия Фишера степень свободы будет равна $\nu = n - 1 = 6$, тогда $F = 1{,}38$.

Сравниваемое табличное значение критерия Фишера $F_{\text{т}} = 4{,}28$ больше по значению F, следовательно, уравнение (7) является адекватным процессу и может использоваться для аппроксимации регрессии.

Регрессионная зависимость (7), как видно из рис. 5, хорошо описывает экспериментальные данные. Однако ее существенным недостатком является то, что это формальная математическая зависимость, поэтому физический смысл ее коэффициентов не вполне ясен.

В работе [2] предложена нелинейная зависимость для описания прочности наполненных полимеров:

$$\sigma(v) = \sigma_m - bv^{\beta}, \qquad (8)$$

где σ_m – прочность матрицы, $\sigma_m = 22{,}1$ МПа (см. таблицу на с. 178); b – постоянная, подбираемая с помощью МНК по экспериментальным данным, $b = 2{,}550$; v – массовая доля наполнителя; β – коэффициент упаковки, учитывающий структуру материала, $\beta = 2/3$.

Достоинство (8) состоит в том, что ее параметры, за исключением b, имеют понятный физический смысл. Графический вид зависимости (8) приведен на рис. 6.

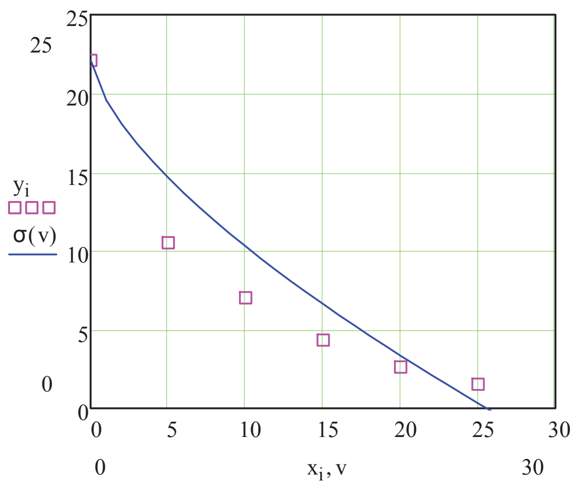

Рис. 6. Зависимость прочности при сжатии покрытия от содержания наполнителя, построенная с помощью модели (8)

Как видно из рис. 6, модель (8) не совсем адекватно описывает экспериментальные данные для средних степеней наполнения в диапазоне 5–15 мас. %. Данную ситуацию можно исправить, если обобщить применявшуюся в [1] модель для описания прочности наполненных композитов с учетом фрактального характера структуры материала. В данном исследовании предлагается прочность описывать с помощью следующей зависимости:

$$\sigma(v) = \sigma_m \left[1 - \frac{E_m}{E_i} v^{d-D} \right], \quad (9)$$

где E_m – модуль упругости матрицы; E_i – модуль упругости наполнителя; d – размерность физического пространства, $d = 3$; D – фрактальная размерность кластера наполнителя в материале.

Введем обозначения:

$$b = \frac{E_m}{E_i}, \quad (10)$$

$$\gamma = d - D. \quad (11)$$

С учетом данных обозначений (9) преобразуется к виду

$$\sigma(v) = \sigma_m[1 - bv^\gamma]. \quad (12)$$

Уравнение (12) содержит две неизвестные постоянные b и γ, которые подбираются с помощью МНК по экспериментальным данным. В результате выполнения этой процедуры получены следующие значения $b = 0{,}312$, что в соответствии с (10) дает соотношение модулей упругости матрицы и наполнителя $\gamma = 0{,}338$.

Согласно (11), полученное значение γ позволяет найти фрактальную размерность кластера наполнителя. Она равна $D = 2{,}662$. Данное значение свидетельствует о том, что наполнитель в материале образует достаточно плотно упакованную структуру, которая относится к классу структур, соответствующих модели агрегации «частица – кластер» по классификации, принятой в теории фракталов [1].

Графический вид зависимости (9) приведен на рис. 7.

Заключение. Разработаны теоретические предпосылки для универсализации и автоматизации процесса исследований огнезащитного материала, позволяющие прогнозировать его физико-технические свойства (такие, например, как прочность при сжатии, адгезия, водопотребность, водопоглощение, средняя плотность и др.) в зависимости от значений определяющих параметров (например, массового или объемного содержания компонентов) в полном диапазоне их изменения.

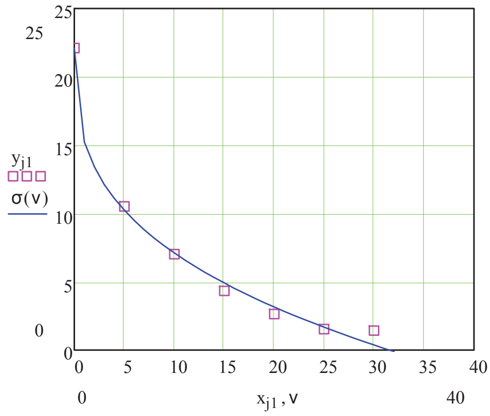

Рис. 7. Зависимость прочности при сжатии покрытия от содержания наполнителя, построенная с помощью фрактальной модели

На основе экспериментальных данных с использованием статистических методов разработан комплекс математических моделей для описания изменения прочности при сжатии огнезащитного материала. Определена фрактальная размерность кластера наполнителя в материале.

Разработанный концептуальный подход и математическое описание взаимозависимости состава, структуры и свойств исследуемого композиционного огнезащитного материала позволяют ускорить до автоматизации процесс обработки данных, подготовку технической документации, предоставляют широкие возможности их использования в расчетах конкретных конструкций и изделий в строительном комплексе Республики Беларусь.

Литература

1. Кулак М. И. Фрактальная механика материалов. Минск: Выш. шк., 2002. 304 с.

2. Nicolais L., Mashelkar R. A. The strength of polymeric composites containing spherical fillers // Journal of applied polymer science. 1976. Vol. 20, no. 2. P. 561–563.

References

1. Kulak M. I. *Fraktal'naya mekhanika materiala* [Fractal Mechanics of Materials]. Minsk, Vysheyshaya shkola Publ., 2002. 304 p.

2. Nicolais L., Mashelkar R. A. The strength of polymeric composites containing spherical fillers. *Journal of applied polymer science*, 1976, vol. 20, no. 2, pp. 561–563.

Информация об авторах

Румынская Екатерина Ивановна − аспирант. Белорусский национальный технический университет (220013, г. Минск, пр-т Независимости, 65, Республика Беларусь). E-mail: rumynskaya@inbox.ru

Кузьменков Михаил Иванович − доктор технических наук, профессор кафедры химической технологии вяжущих материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: kuzmenkov@belstu.by

Кулак Михаил Иосифович − доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой полиграфических производств. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: kulak@belstu.by

Information about the authors

Rumynskaya Ekaterina Ivanovna – PhD student. Belarusian National Technical University (65, Nezavisimosti Ave., 220013, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: rumynskaya@inbox.ru

Kuz'menkov Mikhail Ivanovich − DSc (Engineering), Professor, the Department of Chemical Technology of Binding Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kuzmenkov@belstu.by

Kulak Mikhail Iosifovich − DSc (Physics and Mathematics), Professor, Head of the Department of Printing Production. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kulak@belstu.by

Поступила 27.02.2017