

УДК 669.725:517.551

EDN PYNHOF

## Особенности аппроксимации несимметричных зависимостей при эмпирическом описании процесса термического разложения композитов на основе гидрида бериллия и детонационных наноалмазов

**А.А. Семенов, Е.В. Козлова, И.Г. Лесина, В.В. Горлевский,  
М.С. Шевердяев, В.В. Лесин, О.А. Кучеров**

**АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара», Москва  
aasemenov@bochvar.ru**

*Рассмотрены и сопоставлены различные функциональные математические зависимости для эмпирического описания процесса термического разложения гидрида бериллия и композитов типа «гидрид бериллия–детонационные наноалмазы» в случае сильной диссимметрии этого процесса. Показаны недостатки и ограничения предложенных ранее моделей в случае различного характера протекания стадий ускорения и затухания реакции разложения гидрида бериллия. Предложенный ранее алгоритм аппроксимации S-образных зависимостей модифицирован таким образом, чтобы найденные по этому алгоритму модели максимально соответствовали результатам экспериментов по пиролизу гидрида бериллия и композитов на его основе.*

**Ключевые слова:** гидрид бериллия, пористый бериллий, детонационные наноалмазы, термическое разложение, автокаталитический процесс, S-образные зависимости, индукционный период, математическое моделирование, функциональная математическая зависимость, аппроксимация, гиперболический тангенс, функции с разрывами.

---

## The approximation aspects of the asymmetric dependencies in the empirical description of the thermal decomposition process of the composites based on beryllium hydride and detonation nanodiamonds

**A.A. Semenov, E.V. Kozlova, I.G. Lesina, V.V. Gorlevskii,  
M.S. Sheverdyaev, V.V. Lesin, O.A. Kucherov**

**JSC « A. A. Bochvar High-tech Research Institute of Inorganic Materials», Moscow**

*The various mathematical functional dependencies for the empirical description of the thermal decomposition process of the beryllium hydride and «beryllium hydride – detonation nanodiamonds» composite in case of dissymmetry have been reviewed and compared. The earlier models' shortcomings and limitations for the different history of acceleration and attenuation phases of beryllium hydride thermal decomposition process have been shown. The previously proposed algorithm for approximating S-shaped dependencies procedure has been changed so that the models found by the algorithm match the experimental results of beryllium hydride and its composites thermal decomposition process as closely as possible.*

**Keywords:** beryllium hydride, porous beryllium, detonation nanodiamonds, thermal decomposition, autocatalytic process, S-shaped dependencies, induction period, mathematic simulation, mathematical functional dependency, approximation, hyperbolic tangent, discontinuous functions

---

## Введение

Целью работы является разработка вариантов и выбор наилучшего эмпирического математического выражения для аппроксимации процесса термического разложения гидрида бериллия и композитов на его основе для случаев с сильной диссимметрией начального и конечного участков, отвечающих за стадии ускорения и затухания реакции разложения гидрида бериллия.

Композиты, получаемые пиролизом гидрида бериллия и смесей гидрида бериллия с детонационными наноалмазами, представляют собой перспективный класс материалов с уникальными физико-химическими свойствами, высокой термической устойчивостью, малым удельным весом, малым поглощением рентгеновского излучения [1]. Пористая неоднородная структура полученных композитов, состоящая из микроячеек бериллия и встроенных в них частиц наноалмазов, позволяет выравнять фазовый профиль изображения, полученного в пучке высококогерентного рентгеновского излучения, за счёт малоуглового рассеяния на равномерно распределенных неоднородностях наноразмерной величины, по принципу матового стекла [2]. Устройства подобного типа в синхротронной технике называются спекл-супрессорами [3]. Благодаря своим уникальным свойствам композиты на основе пористого бериллия перспективны для использования в рентгеновской оптике, в первую очередь на станциях современных синхротронов третьего и четвертого поколения и лазеров на свободных электронах.

Для получения вышеназванных композитов смесь наноалмазов и гидрида бериллия подвергают термическому разложению при температурах от 180 °С и выше. При этом весь гидрид бериллия, присутствующий в образце, необратимо разлагается с выделением водорода по реакции (1):



Термическое разложение гидрида бериллия представляет собой автокаталитический процесс с индукционным периодом, когда в начальный период времени внешне не происходит никаких изменений, но в полимерной структуре гидрида накапливаются дефекты в виде связей между атомами бериллия, которые способствуют началу его лавинообразного разложения, сопровождаемого формированием пористой структуры композита [4, 5]. Это объясняется тем, что связи Be-Be и H-H, более

выгодны энергетически, чем связь Be-H. Зависимость степени протекания реакции от времени, которую удобно контролировать по давлению выделившегося водорода, имеет типичный S-образный характер [6]. Управление процессом термолиза гидрида бериллия затруднено влиянием на него множества сложно-учитываемых факторов. Для формирования требуемой структуры композитов «бериллий-наноалмазы» следует иметь системное понимание процесса и модель для его эмпирического описания в виде функциональной зависимости, позволяющей в перспективе проводить прогнозирование свойств композитных материалов. В частности, такая зависимость должна позволять производить аналитическое или хотя бы численное дифференцирование для того, чтобы определять скорость реакции разложения гидрида бериллия (1) в ходе процесса пиролиза и момент времени, в который эта скорость максимальна.

Ранее [6] был рассмотрен ряд функциональных математических зависимостей для эмпирического описания изменения давления водорода в реакционном аппарате в процессе термического разложения гидрида бериллия. Однако рассмотренные в [6] экспериментальные S-образные зависимости имели настолько симметричный вид, что могли быть с высокой точностью аппроксимированы даже достаточно простой функцией на основе гиперболического тангенса с тремя параметрами. Вместе с тем, при разложении композитов, содержащих помимо гидрида бериллия наноалмазы (ТУ 84-112-87, изготовитель ФНПЦ «Алтай»), в ряде случаев было замечено, что начальный участок S-образной зависимости давления от продолжительности эксперимента, соответствующий его ускоренному росту, имеет намного меньший радиус кривизны, чем конечный участок этой кривой, соответствующий затуханию процесса и переходу системы в стационарное состояние. Намного реже такой характер зависимости наблюдался и при пиролизе чистого гидрида бериллия, не содержащего наноалмазы. Причина этого пока что не выяснена. Для аппроксимации экспериментальных данных в случае сильной диссимметрии S-образных зависимостей была применена так называемая «универсальная модель» из [6], которая изначально была создана для описания существенно несимметричных процессов. Однако, как будет показано ниже, характер полученных экспериментальных зависимостей не всегда хорошо соответствует даже этой достаточно сложной модели.

В связи с этим нами была поставлена задача

разработать варианты и выбрать наилучшую модель для максимально точного эмпирического описания экспериментальных зависимостей, имеющих вид S-образных кривых с сильной диссимметрией. Дополнительные требования к такой модели заключались в том, чтобы она была представлена единой формулой для всего набора экспериментальных данных, была дифференцируемой и позволяла проводить интерполяцию данных на каждом своём участке и экстраполяцию до  $+\infty$ , не искажая физического смысла аппроксимируемого процесса.

В расчётных экспериментах был использован пакет программ Microsoft Excel. Для нахождения корней нелинейных уравнений и оптимизации параметров модельных функций по умолчанию применяли алгоритм «Данные – Анализ «что если» – Подбор параметра» Microsoft Excel, метод наименьших квадратов (МНК) и метод покоординатного спуска.

### Экспериментальные данные

Рассмотрев весь массив данных по пиролизу образцов гидрида бериллия и смесей гидрида

бериллия с детонационными наноалмазами, выбрали две серии экспериментов, при которых зависимости давления водорода в аппарате от продолжительности эксперимента характеризовались наибольшей диссимметрией нелинейных участков (рис. 1, таблица 1). Интересно отметить, что индукционный период в каждой серии оказался одинаковым и приблизительно равным 40 минутам. Далее для удобства обе зависимости давления водорода от времени были переведены в зависимости от времени  $E(t)$  степени разложения гидрида бериллия (таблица 2) с максимальным предельным значением величины  $E(t)=100\%$  по формуле (2):

$$E = \frac{P}{P_{max}} \cdot 100\% \quad (2)$$

Где:

$E$  – степень разложения гидрида бериллия, (%);

$P$  и  $P_{max}$  – соответственно текущая и максимальная величины давления в аппарате.

Для аппроксимации использовали величины, приведённые в таблице 2.

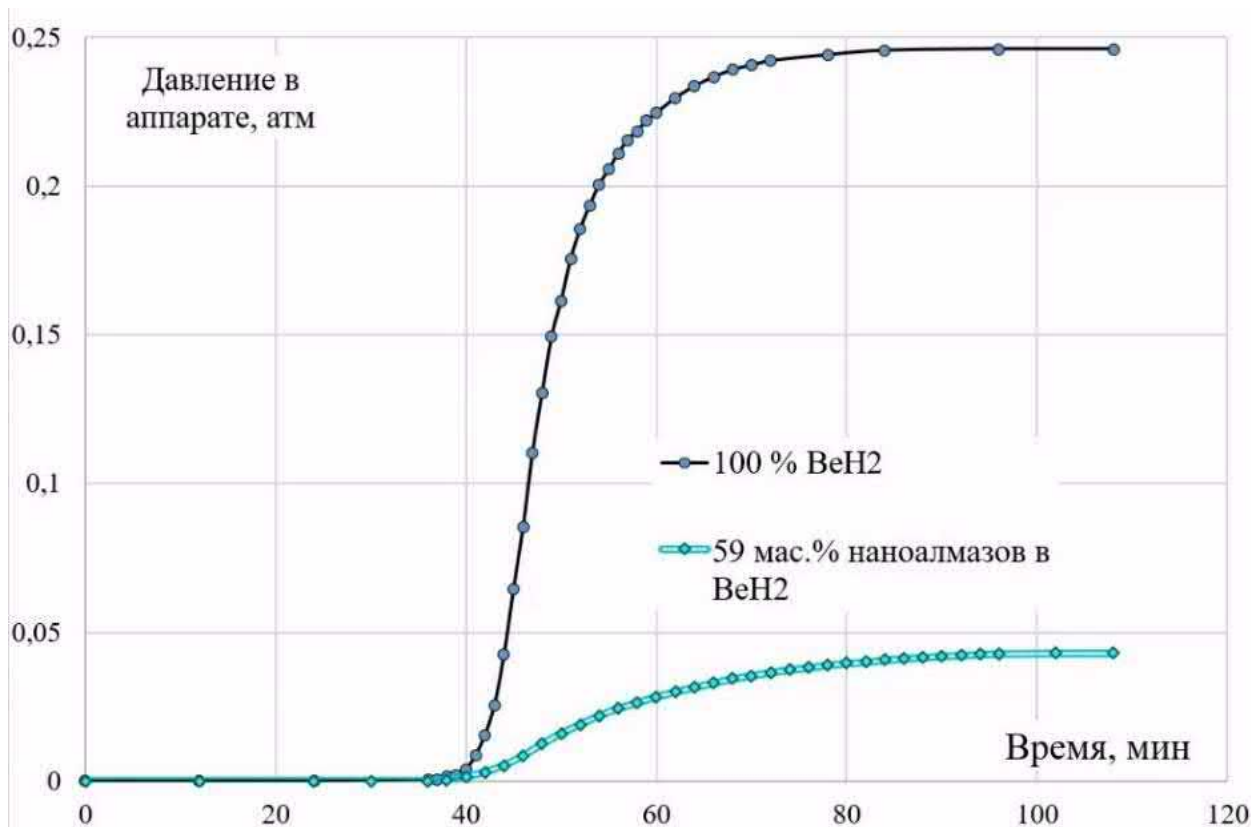


Рис. 1. Зависимость давления водорода в аппарате при пиролизе образцов, содержащих гидрид бериллия, от времени.

Таблица 1

Условия экспериментов по пиролизу гидрида бериллия и его смеси с детонационными наноалмазами в замкнутом объеме реакционного аппарата

«Be-22-1/2017»	«Be-19/2017»
Состав: BeH <sub>2</sub> – наноалмазы (59 мас.%) Температура: 200-225 °C Объем реактора: 5600 см <sup>3</sup> Полное время эксперимента: 124 мин.	Состав: BeH <sub>2</sub> (100 %) Температура: 190-220 °C Объем реактора: 5600 см <sup>3</sup> Полное время эксперимента: 148 мин

Таблица 2

Две серии экспериментальных данных по пиролизу гидрида бериллия и его смеси с детонационными наноалмазами в замкнутом объеме реакционного аппарата

«Be-22-1/2017» BeH <sub>2</sub> – наноалмазы (59 мас.%)			«Be-19/2017» 100 % BeH <sub>2</sub>		
Время, мин	Давление, атм	Степень разложения, %	Время, мин	Давление, атм	Степень разложения, %
0	0	0	0	0	0
12	0	0	12	0	0
24	0	0	24	0	0
30	0	0	36	0,001	0,203
36	0	0	37	0,001	0,203
37	0	0	38	0,002	0,610
38	0,00040	0,930	39	0,002	0,813
40	0,00130	3,023	40	0,004	1,626
42	0,00300	6,98	41	0,009	3,455
44	0,00520	12,1	42	0,016	6,30
46	0,00850	19,8	43	0,026	10,4
48	0,01240	28,8	44	0,043	17,3
50	0,0160	37,2	45	0,065	26,2
52	0,0190	44,2	46	0,086	34,75
54	0,0220	51,2	47	0,111	44,9
56	0,0244	56,7	48	0,131	53,1
58	0,0264	61,4	49	0,150	60,8
60	0,0283	65,8	50	0,162	65,65
62	0,0300	69,8	51	0,176	71,3
65	0,0325	75,6	52	0,186	75,4
68	0,0344	80,0	54	0,201	81,5
72	0,0365	84,9	56	0,211	85,8
76	0,0381	88,6	58	0,219	88,8
80	0,0396	92,1	60	0,225	91,3
84	0,0407	94,7	64	0,234	94,9
88	0,0416	96,7	68	0,239	97,2
92	0,0423	98,3	73	0,242	98,4
96	0,0426	99,0	78	0,244	99,2
102	0,0428	99,5	84	0,246	99,8
108	0,0430	100	108	0,246	100

### Аппроксимация функциями на основе $th(x)$

В работе [6] было установлено, что процесс разложения гидрида бериллия в случае симметрии стадий ускорения и затухания хорошо характеризуется достаточно простой функцией на основе гиперболического тангенса [7]. Поэтому первым вариантом функциональной математической зависимости было выбрано выражение (3) из работы [6]:

$$E(t) = \frac{L}{2} \cdot th(k(t - t_0)) + \frac{L}{2} \quad (3)$$

Где  $E(t)$  – зависимость степени разложения композита на основе гидрида бериллия от времени;

$L$  – предельная величина степени разложения  $BeH_2$  (100%);

$k$  – коэффициент, характеризующий максимальную скорость разложения  $BeH_2$ ;

$t_0$  – смещение функции вдоль оси  $Ox$ , приблизительно равное времени, при котором процесс пиролиза протекает на 50 %.

Строго говоря, функция (3) не вполне соответствует характеру аппроксимируемого ею процесса пиролиза  $BeH_2$ , поскольку на всём диапазоне от  $-\infty$  до  $+\infty$  она принимает положительные ненулевые значения [7], тогда как по своему физическому смыслу эта функция должна строго начинаться из точки  $(0;0)$ , а в области отрицательных значений аргумента не должна быть определена вообще. Однако отклонение этой функции от нуля при  $t=0$ , как правило, настолько мало, что этим вполне можно пренебречь. Аппроксимация экспериментальных данных функцией (2) представлена на рис. 2, а оптимизированные значения её параметров  $L$ ,  $k$  и  $t_0$ , полученные методом покоординатного спуска, в таблице 3.

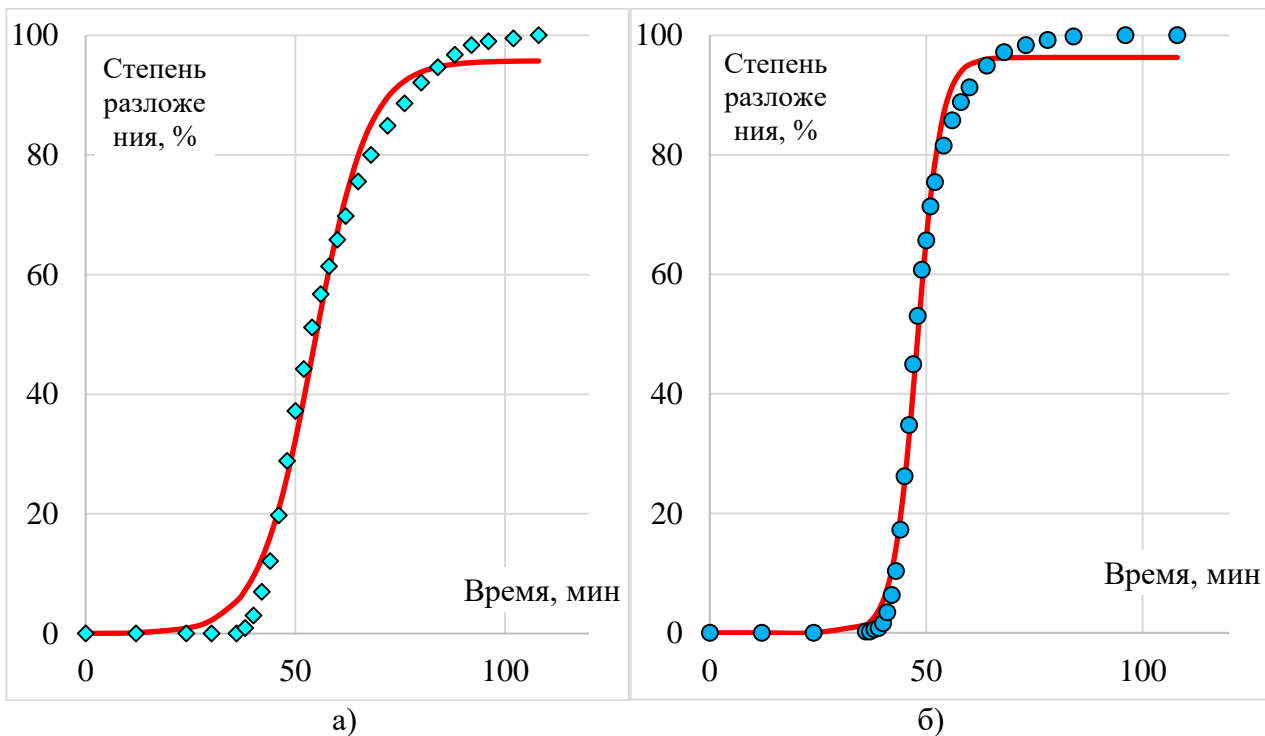


Рис. 2. Аппроксимация зависимости степени разложения гидрида бериллия от времени функциями (2) на основе  $th(x)$  для композита, содержащего 59 мас.% наноалмазов (а), и для чистого  $BeH_2$  (б)

Таблица 3

Параметры аппроксимации степени разложения гидрида бериллия от времени функциями (3) на основе  $th(x)$  и коэффициенты корреляции экспериментальных данных с расчётными  $R^2$

«Be-22-1/2017» $BeH_2$ – наноалмазы (59 мас.%)				«Be-19/2017» 100 % $BeH_2$			
$L$	$k$	$t_0$	$R^2$	$L$	$k$	$t_0$	$R^2$
95,74	0,07645	54,41	0,99139	96,29	0,1806	47,87	0,98449

Легко видеть, что аппроксимация несимметричных S-образных кривых симметричной функцией (3) на основе гиперболического тангенса имеет неудовлетворительный характер в периоды ускорения и затухания реакции (1). Предельная величина  $E(t)=L$ , полученная минимизацией отклонения экспериментальных величин от аппроксимированных, в обоих случаях не достигает 100 %, отклоняясь на 6 % в меньшую сторону.

Отметив это, мы перешли к моделям, допускающим получение S-образных зависимостей несимметричного вида, имеющим 5 параметров.

### Аппроксимация функциями на основе $x/[1-\exp(x)]$

В работе (6) для аппроксимации несимметричных S-образных зависимостей в качестве универсальной модели была предложена функция, скомбинированная из двух более простых, асимптотически стремящихся соответственно слева и справа к одной и той же наклонной прямой, соответствующей максимальной скорости разложения гидрида бериллия. Для условий, выбранных в настоящей работе, эта прямая будет иметь вид (4):

$$E(t) = A \cdot t - B \quad (4)$$

В уравнении (4) параметр  $A$  численно совпадает с величиной тангенса максимального угла наклона зависимости  $E(t)$ , а  $B$  представляет собой одну из координат точки пересечения вертикальной оси с прямой, описываемой формулой (4), взятой для удобства с отрицательным знаком.

Ранее [8] нами была разработана функция  $f(x)$ , задаваемая параметрами  $A$ ,  $B$  и  $m$ , на графике которой горизонтальный прямолинейный участок, начинающийся в точке  $(0;0)$ , под тупым углом сочленён с наклонным прямолинейным участком, наподобие хоккейной клюшки (рис. 3). Эта функция определена только для положительных значений аргумента  $x$ . Её график асимптотически стремится к горизонтальному координатному лучу  $Ox$  на начальном участке, а затем к наклонной прямой типа (4), приближаясь к ней слева [8]. Функция  $f(x)$  отображается уравнением (5), а её график в координатах « $f(x)$  –  $x$ » представлен на рис. 3.

$$f(x) = \frac{Ax - B}{1 - \left(\frac{B}{Ax}\right)^m} \quad (5)$$

В выражении (5) знаменатель подобран таким образом, чтобы функция  $f(x)$  при любых значениях аргумента больших нуля принимала только положительные значения. В точке  $x=B/A$  функция (5) имеет неопределённость типа  $0/0$ , однако слева и справа значения функции в этой точке стремятся к одной и той же величине, в связи с чем она является дифференцируемой на всей области своего определения, включая устранимую точку разрыва. Параметр  $m$  в выражении (5) характеризует резкость перехода горизонтального участка кривой в наклонный (рис. 3).

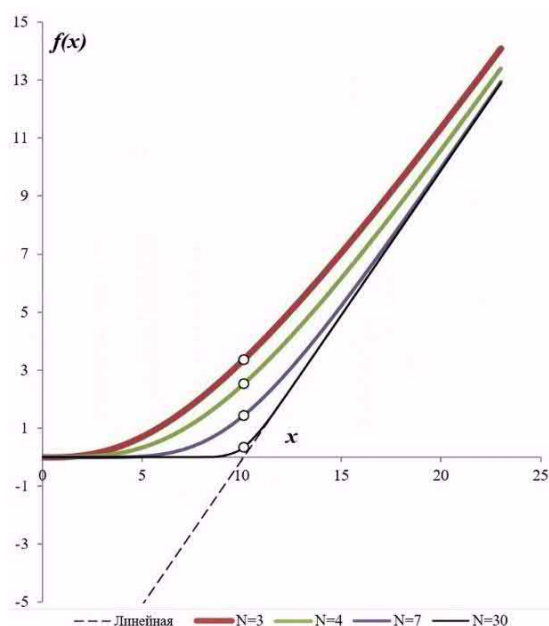


Рис. 3. Семейство функций, имеющих вид хоккейной клюшки, использованных при описании процесса натекания водорода через металлические мембраны [8]. Белые точки соответствуют значениям аргумента, в которых наблюдается неопределённость функций типа  $\frac{0}{0}$

Ранее функция (5) была предложена для описания процесса натекания водорода в процессе его диффузии через металлические мембраны и оказалась очень удобной в использовании [8-10]. В работе [6] на её основе была разработана функция с пятью параметрами, названная «универсальной моделью», график которой имел S-образный вид. Варьируя два её параметра, удаётся создать семейство функций, чьи S-образные графики имеют произвольно несимметричный вид, отражая различный и независимый друг от друга ход ускорения и затухания процесса разложения гидрида бериллия. Для этого в уравнении (5) линейный числитель  $A \cdot x - B$  заменили выражением, содер-

жащем функцию типа  $x/[1-\exp(x)]$ , график которой тоже имеет вид хоккейной клюшки, но развёрнутой горизонтальным участком вправо и с областью определения от  $-\infty$  до  $+\infty$  (рис. 4).

Функция  $x/[1-\exp(x)]$  имеет устранимую точку разрыва при  $x=0$  с неопределённостью типа  $0/0$  и также дифференцируема на всей области своего определения.

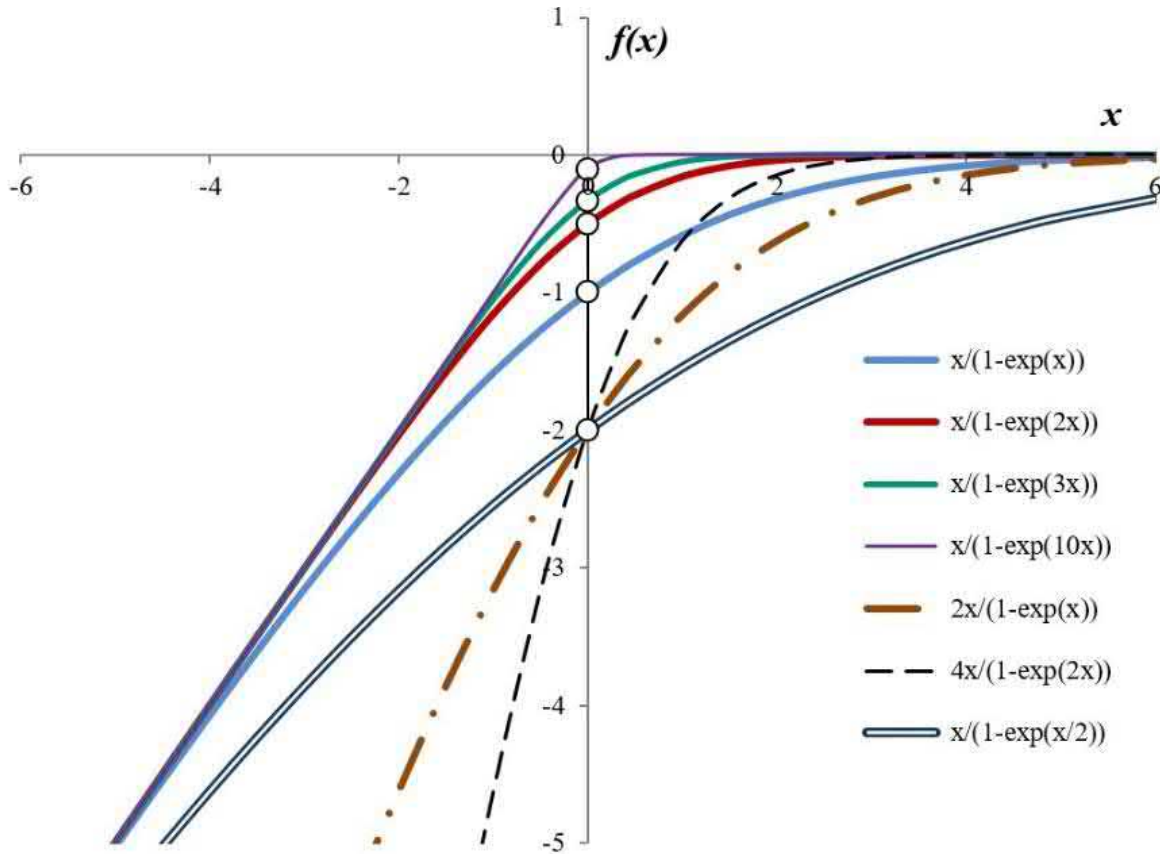


Рис. 4. Семейство функций типа  $A \cdot x/[1-\exp(n \cdot x)]$  при переменных  $A$  и  $n$ .

Белые точки соответствуют значениям аргумента, в которых наблюдается неопределённость функций типа  $\frac{0}{0}$

С помощью параллельного переноса и масштабирования функции  $x/[1-\exp(x)]$  удалось получить правый участок S-образной зависимости, который применительно к процессу разложения гидрида бериллия имеет вид (6).

$$E(t) = \frac{A \cdot \left(t - \frac{L+B}{A}\right)}{1 - e^{-n \cdot \left(t - \frac{L+B}{A}\right)}} + L \quad (6)$$

где  $t$  – время с начала момента разложения гидрида бериллия,

$E(t)$  – степень его разложения в момент  $t$ ;

$L$  – предельное значение степени разложения;

$A, B$  – коэффициенты регрессии из уравнения (5);

$n$  – параметр, отражающий крутизну перехода одного прямолинейного участка функции (6) в другой.

Выражение для начального участка S-образной зависимости (5) в координатах, соответствующих процессу разложения  $BeH_2$ , приобретает вид (7).

$$E(t) = \frac{A \cdot t - B}{1 - \left(\frac{B}{A \cdot t}\right)^m} \quad (7)$$

Чтобы итоговая S-образная функция, составленная из выражений (6) и (7), нигде не принимала бесконечных значений, необходимо, чтобы её числитель и знаменатель меняли свой знак при одном и том же значении  $t$ , которое для случая (7) численно равно величине  $B/A$ . При замене в выражении (7) линейного числителя на выражение (6) пересечение графика функции (6) с осью  $Ox$  будет немного смещено от величины  $B/A$  вправо. В связи с этим, вместо отношения  $B/A$  в знаменателе

функции (7) мы использовали некую величину  $C$ , численно равную значению времени, при котором выражение (6) равно нулю. Для этого численным методом находили корень нелинейного уравнения (8) относительно величины  $C$ .

$$\frac{A \cdot \left( C - \frac{L+B}{A} \right)}{1 - e^{n \cdot \left( C - \frac{L+B}{A} \right)}} + L = 0 \quad (8)$$

Так в итоге было получено пятипараметровое выражение (9) для S-образной функции, в которой радиусы кривизны её двух криволинейных участков задаются независимыми параметрами  $m$  и  $n$ .

$$E(t) = \frac{\frac{A \cdot t - L - B}{1 - e^{n \cdot \left( t - \frac{L+B}{A} \right)}} + L}{1 - \left( \frac{C}{t} \right)^m} \quad (9)$$

В выражении (9) только параметры  $L$ ,  $A$ ,  $B$ ,  $n$  и  $m$  являются независимыми, а параметр  $C$  зависит от четырёх первых параметров, поскольку однозначно определяется решением уравнения (8).

Алгоритм поиска оптимальных значений  $L$ ,  $A$ ,  $B$ ,  $n$  и  $m$  в выражении (9), при которых сумма квадратов отклонений расчётных значений от экспериментальных минимальна (метод МНК) в сочетании с методом покоординатного спуска, приведён на рис. 5. Отличие этого алгоритма от того, который был предложен в работе [6], заключается в большем количестве оптимизируемых параметров. В работе [6] величину  $L$  не варьировали, принимая равной максимальному экспериментальному значению. При аппроксимации несимметричных S-образных зависимостей этот параметр оптимизировался так же, как и остальные. Параметр  $m$  не входит в выражение (6) и в числитель выражения (8), поэтому при его оптимизации не требуется промежуточного вычисления величины  $C$ , в отличие от параметров  $L$ ,  $A$ ,  $B$  и  $n$ .

При аппроксимации функцией (9) результатов эксперимента по термическому разложению композитов на основе гидрида бериллия оказалось, что в одном случае рассчитанные

значения степени его разложения с высокой точностью соответствуют экспериментальным данным (рис. 6-а), тогда как вторая серия экспериментов показывает существенное расхождение с математической моделью на стадии затухания реакции и перехода системы в стационарное состояние (рис. 6-б). Во втором случае наблюдается занижение величины  $L$  от реально наблюдаемого на 2,3 %. Качество аппроксимации начального участка S-образной зависимости вплоть до точки перегиба в каждом из случаев очень высоко.



Рис. 5. Алгоритм вычисления параметров модели (9) по набору экспериментальных данных

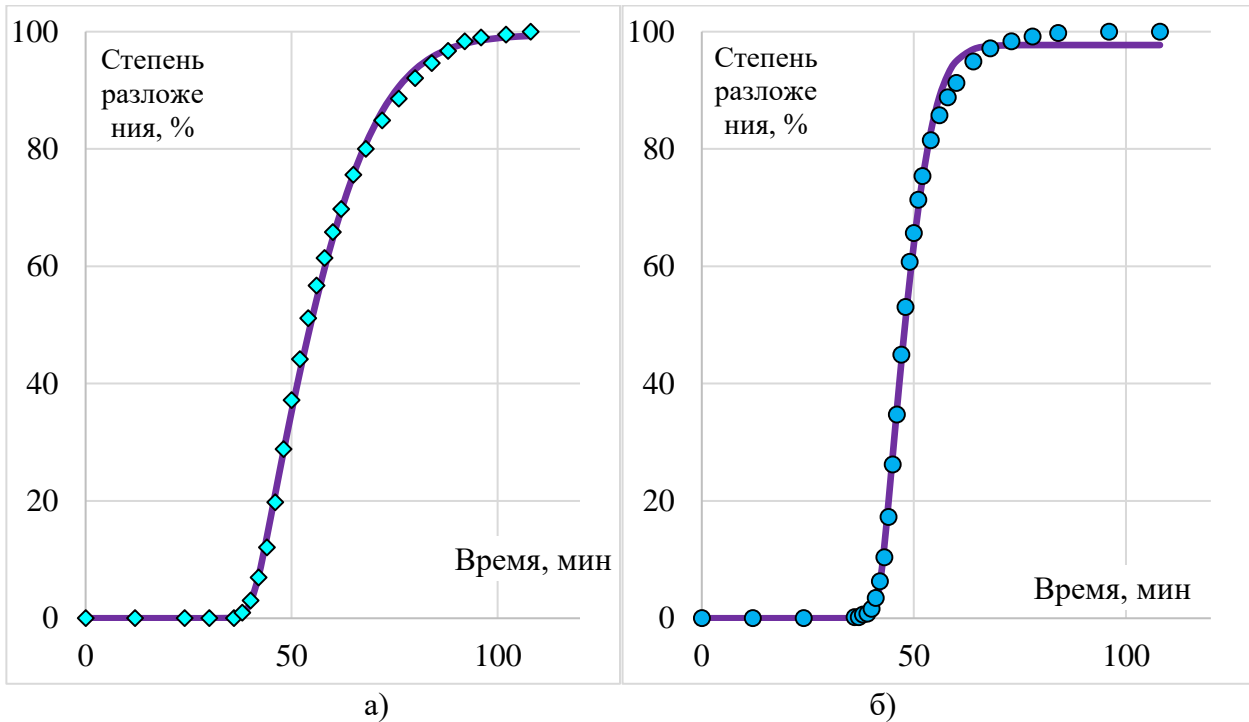


Рис. 6. Аппроксимация зависимости степени разложения гидрида бериллия от времени функциями (9) на основе  $x/[1-\exp(x)]$  для композита, содержащего 59 мас.% наноалмазов (а), и для чистого  $\text{BeH}_2$  (б)

Таблица 4

Параметры аппроксимации степени разложения гидрида бериллия от времени функциями (9) на основе  $x/[1-\exp(x)]$  и коэффициенты корреляции экспериментальных данных с расчётными  $R^2$

«Be-22-1/2017» BeH <sub>2</sub> – наноалмазы (59 мас.%)						«Be-19/2017» 100 % BeH <sub>2</sub>					
L	A	B	n	m	R <sup>2</sup>	L	A	B	n	m	R <sup>2</sup>
99,50	4,386	173,9	0,1496	45,3	0,99895	97,72	9,09	378,5	0,4289	76,81	0,99798

#### Аппроксимация функциями на основе $\ln[\exp(x)+1]$

Одним из недостатков предыдущей математической модели является наличие в ней сразу двух точек с неопределённостью типа  $0/0$ . Кроме того, итоговое выражение (9) в виде дроби со второй дробью в числителе достаточно громоздко и усложняет её практическое использование, в частности, её аналитическое дифференцирование. Вместе с тем, в работе [10] были отмечены интересные свойства функции типа  $\ln[\exp(x)+1]$ , которая оказалась пригодной в качестве модели для аппроксимации процесса натекания водорода при его диффузии через металлические мембраны. Её график имеет вид хоккейной клюшки, подобно графикам, представленным на рис. 4, только перевёрнутый и зеркально отражённый. Путём несложных математических преобразований на её основе было создано

семейство функций, аналогичных представленным ранее (6), но не имеющих точек разрыва и намного проще выражаемых (рис. 7). Так с помощью параллельного переноса и масштабирования функции  $\ln[\exp(x)+1]$  из неё удалось получить правый участок S-образной зависимости. Применительно к процессу разложения гидрида бериллия он имеет вид (10):

$$E(t) = L - n \cdot \ln \left\{ \exp \left[ \frac{A}{n} \cdot \left( \frac{B+L}{A} - t \right) \right] + 1 \right\}, \quad (10)$$

Где  $t$  – время с начала момента разложения гидрида бериллия,

$E(t)$  – степень его разложения в момент  $t$ ;

$L$  – предельное значение степени разложения;

$A, B$  – коэффициенты регрессии из уравнения (5);

$n$  – параметр, отражающий крутизну перехода одного прямолинейного участка функции (10) в другой.

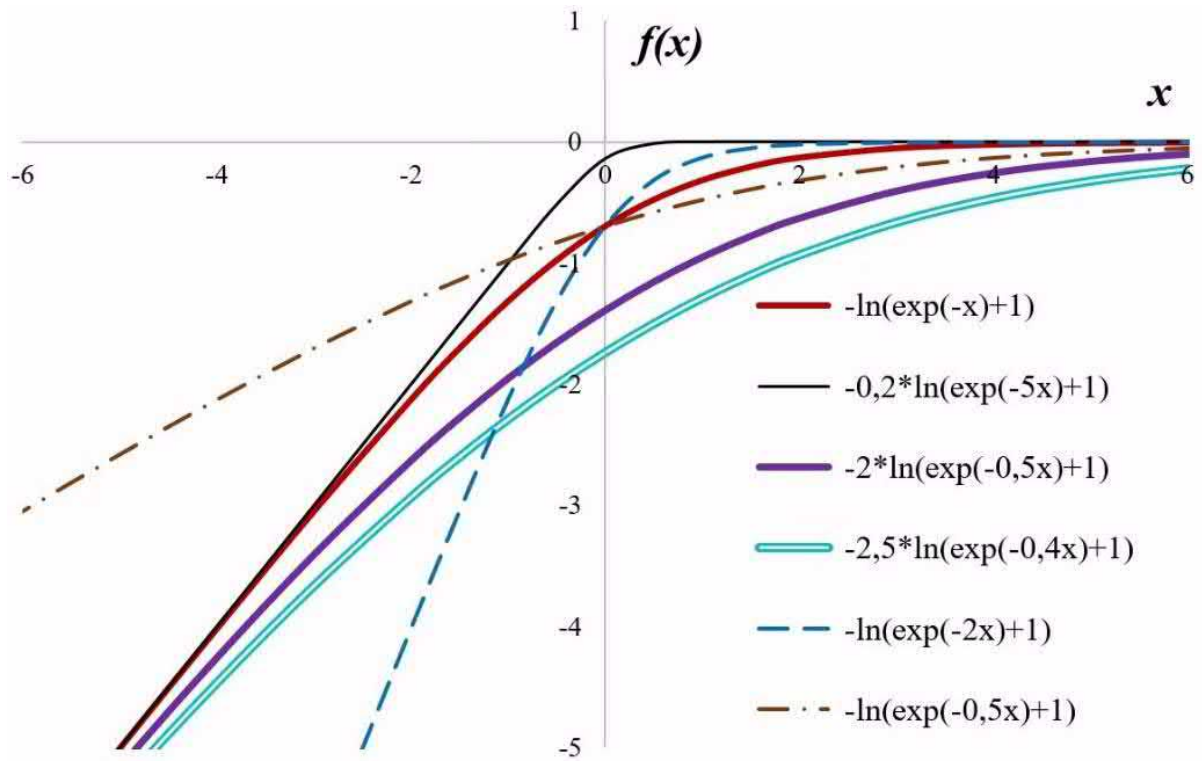


Рис. 7. Семейство функций типа  $-A \cdot \ln[\exp(-n \cdot x) + 1]$  при переменных  $A$  и  $n$ .

При объединении уравнения (10) с выражением для левой части (7) получаем итоговое выражение для S-образной зависимости:

$$E(t) = \frac{L - n \cdot \ln\left\{\exp\left[\frac{A}{n} \cdot \left(\frac{B+L}{A} - t\right)\right] + 1\right\}}{1 - \left(\frac{C}{L}\right)^m}, \quad (11)$$

В котором параметр  $C$  находится по известным значениям  $A$ ,  $B$ ,  $L$  и  $n$  решением уравнения (12) относительно переменной  $C$ :

$$L - n \cdot \ln\left\{\exp\left[\frac{A}{n} \cdot \left(\frac{B+L}{A} - C\right)\right] + 1\right\} = 0 \quad (12)$$

В отличие от уравнения (8), уравнение (12) относительно величины  $C$  может быть решено аналитически, что является существенным преимуществом новой математической модели. Выражение  $C$  в этом случае имеет вид (13):

$$C = \frac{B+L}{A} - \frac{n}{A} \cdot \ln\left[\exp\left(\frac{L}{n}\right) - 1\right] \quad (13)$$

Алгоритм поиска оптимальных значений  $L$ ,  $A$ ,  $B$ ,  $n$  и  $m$  в выражении (10) представлен на рисунке 8. Он намного проще, чем в предыдущем случае (рис. 6), поскольку параметр  $C$  определяют не численными методами, а аналитически, по уравнению (13).

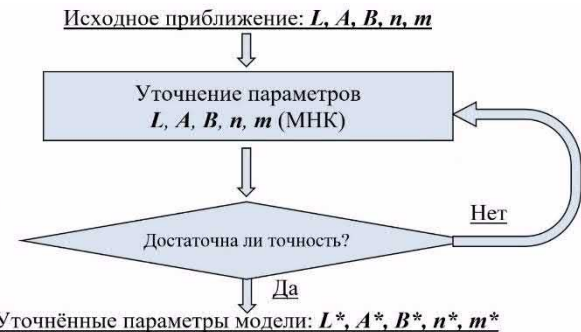


Рис. 8. Алгоритм вычисления параметров модели (8) по набору экспериментальных данных

При аппроксимации функцией (11) результатов эксперимента по термическому разложению композитов на основе гидрида бериллия были выявлены те же закономерности, что и в предыдущем случае. Для композита, содержащего наноалмазы, рассчитанные значения степени его разложения с высокой точностью совпали с результатами эксперимента (рис. 9-а), а во второй серии экспериментов наблюдали существенное расхождение с математической моделью на стадии затухания реакции, при переходе системы в стационарное состояние (рис. 9-б). На графике 9-б также отметили занижение величины  $L$  на 2,4 % от реально наблюдаемого. Степень корреляции модели

(11) на основе функции  $\ln[\exp(x)+1]$  и в случае разложения  $\text{BeH}_2$ , и для его смеси с наноалмазами немного лучше, чем при использовании модели на основе функции  $x/[1-\exp(x)]$ . В совокупности с преимуществами функции (10), названными ранее, это позволяет рекомендовать при расчётах отдавать предпочтение именно модели (11), взамен предыдущей, предложенной в работе [6]. Однако

примеры, представленные на рис. 6-б и 9-б, демонстрируют недостаточное соответствие экспериментальных зависимостей  $E(t)$  результатам расчёта, в связи с чем поиски функции для её аппроксимации были продолжены.

Начальный участок S-образной зависимости, как и в предыдущем случае, аппроксимируется модельной функцией довольно хорошо и в доработке не нуждается.

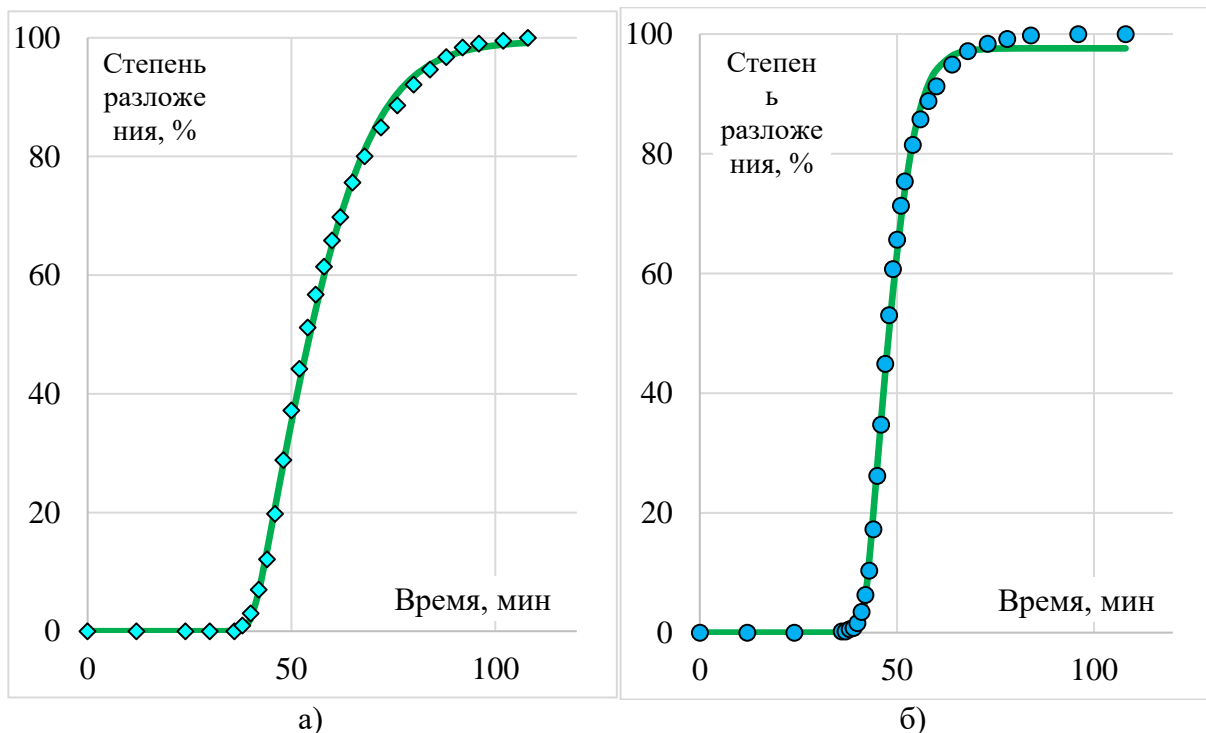


Рис. 9. Аппроксимация степени разложения гидрида бериллия функцией (11) на основе  $\ln[\exp(x)+1]$  для композита, содержащего 59 мас.% наноалмазов (а), и чистого  $\text{BeH}_2$  (б)

Таблица 5

Параметры аппроксимации степени разложения гидрида бериллия от времени функциями (11) на основе  $\ln[\exp(x)+1]$  и коэффициенты корреляции экспериментальных данных с расчётными  $R^2$

«Be-22-1/2017» BeH <sub>2</sub> – наноалмазы (59 мас.%)						«Be-19/2017» 100 % BeH <sub>2</sub>					
L	A	B	n	m	R <sup>2</sup>	L	A	B	n	m	R <sup>2</sup>
99,5	4,38	173,9	41,48	49,56	0,99903	97,61	9,17	380,7	33,25	77,20	0,99821

### Аппроксимация функциями на основе $\text{tg}[f(\arctg(x))]$

Как функция (3), так и функции (9) и (11) содержат в своём выражении экспоненту, которая, по-видимому, накладывает свою специфику на вид S-образных зависимостей, обеспечивая достаточно резкий переход наклонного участка графиков, представленных на рис. 4 и 7, в стационарное состояние. Однако при моделировании процесса разложения гидрида бериллия, представленном на рис. 6-б

и 9-б, наблюдалось существенное отклонение экспериментальных данных от рассчитанных, причём сразу на нескольких участках зависимости степени разложения гидрида бериллия от времени  $E(t)$ . В работе [6] было установлено, что при использовании в математической модели функции  $\arctg(x)$  можно достичь более плавного перехода наклонного участка S-образных кривых в горизонтальный. В связи с этим для аппроксимации правой части S-образных зависимостей в качестве альтернативы нами

был произведён поиск ещё одной функции типа хоккейной клюшки, подобной функциям (7) и (9), тоже определённой на диапазоне значений  $-\infty$  до  $+\infty$ , но выраженной через обратные и прямые тригонометрические функции, без использования экспоненты.

Известно, что последовательное применение к аргументу любого сочетания прямой  $f(x)$  и обратной  $f^{-1}(x)$  функций приводит к уравнению  $y=x$  исходя из самого определения обратной функции. В связи с этим, если вычислить тангенс от арктангенса любого числа  $x$ , то мы получим в результате то же самое число  $x$  по тривиальному выражению (14):

$$\text{tg}[\text{arctg}(x)] = x \tag{14}$$

Однако, если вычислять тангенс от некоторого выражения  $f[\text{arctg}(x)]$ , содержащего в себе арктангенс, то график полученных таким образом функций  $\text{tg}\{f[\text{arctg}(x)]\}$  может иметь достаточно различный характер (рис. 10). Нами было изучено семейство таких функций, некоторые из которых, как это будет показано ниже, оказались очень хороши для моделирования процессов разложения композитов, содержащих гидрид бериллия. Чтобы не иметь на графике функций  $\text{tg}\{f[\text{arctg}(x)]\}$  точек разрыва,

в которых тангенс приобретает бесконечную величину, рассматривали только те функции  $f[\text{arctg}(x)]$ , значения которых были ограничены диапазоном  $(-\frac{\pi}{2}; \frac{\pi}{2})$ .

На рис. 10 представлены три характерных примера поведения функций на основе тангенса и арктангенса. Если функцией  $f[\text{arctg}(x)]$  выбрать арктангенс, делённый на некоторое число, большее 1, то полученная на её основе сжатая к оси  $Ox$  функция  $\text{tg}\{f[\text{arctg}(x)]\}$  в пределах аргумента  $-\infty$  и  $+\infty$ , будет стремиться к каким-то конечным значениям, выходя как слева, так и справа на плато. Но если полученную таким образом функцию  $f[\text{arctg}(x)]$  под знаком тангенса сдвинуть вниз так, чтобы при  $x \rightarrow -\infty$  она стремилась бы к  $-\frac{\pi}{2}$ , то график  $\text{tg}\{f[\text{arctg}(x)]\}$  (рис. 10) приобретёт тот самый характерный вид хоккейной клюшки, аналогичный тем, что представлены на рис. 4 и 7. Это соблюдается при условии, что итоговая функция  $F(x) = \text{tg}\{f[\text{arctg}(x)]\}$  будет иметь следующий вид (15):

$$F(x) = \text{tg} \left\{ r \cdot \text{arctg}(x) - (1-r) \cdot \frac{\pi}{2} \right\}, \tag{15}$$

где  $r$  – некоторый параметр, строго принадлежащий диапазону значений  $(0;1)$

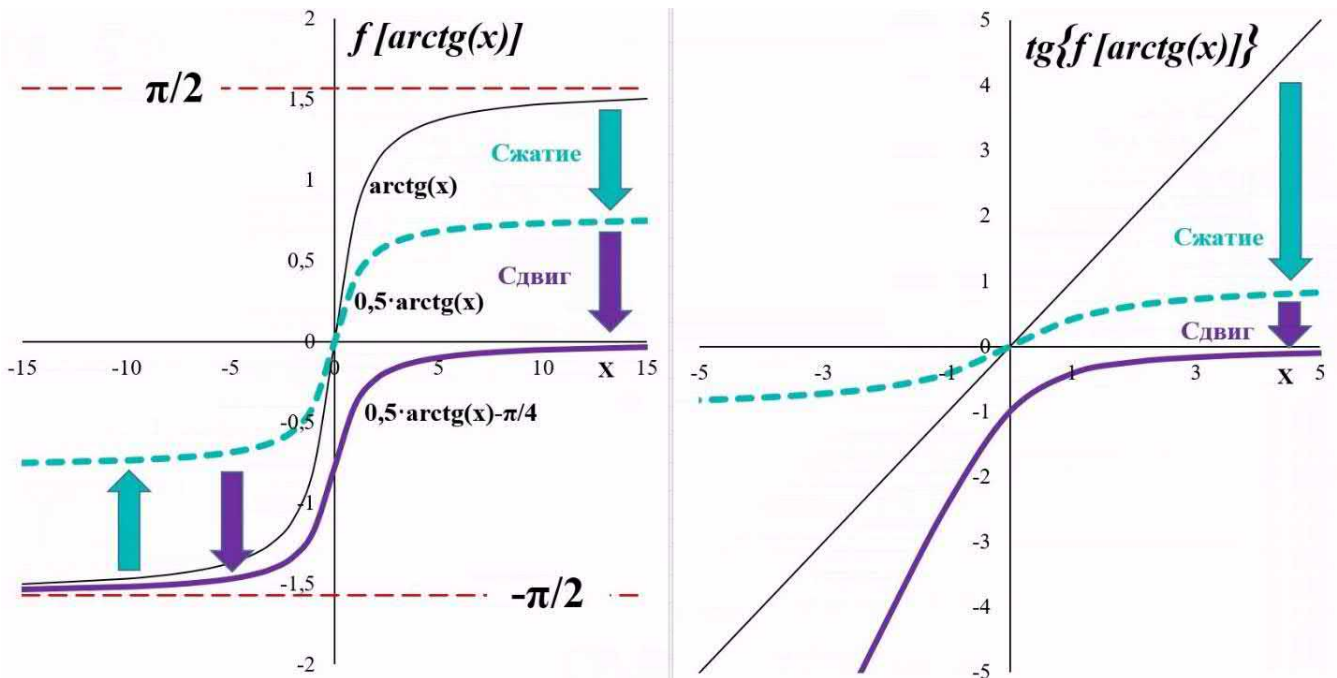


Рис. 10. Различные варианты графиков функций типа  $\text{tg}\{f[\text{arctg}(x)]\}$

Так, легко видеть, что график функции  $\text{tg}\{0,5\text{arctg}(x)-\pi/4\}$ , представленный на рис. 10, при  $x \rightarrow -\infty$  стремится к асимптоте  $y=2x$ , а при  $x \rightarrow +\infty$  стремится к постоянной величине, в данном случае к нулю. Параметр  $r$  в уравнении (15) одновременно влияет и на угол наклона асимптоты, и на величину предела, к которому функция (15) стремится при  $x \rightarrow +\infty$ . Можно вычислить, что предельная величина функции (15) равна выражению (16):

$$\lim_{x \rightarrow +\infty} F(x) = \pi \left( r - \frac{1}{2} \right) \quad (16)$$

Изменять угол наклона асимптоты такой зависимости можно с помощью коэффициента  $A$  перед знаком тангенса. Чтобы скомпенсировать влияние параметра  $r$  на угол наклона асимптоты, следует домножить функцию  $F(x)$  на величину  $r$ . Семейство функций типа (15) при различных значениях  $r$ , приведённых к асимптоте  $f(x)=x$ , представлено на рис. 10. Было отмечено, при  $r < 0,2$  графики функций семейства (15) после приведения к асимптоте  $f(x)=x$  практически сливаются воедино, так как их вид при этом очень слабо зависит от величины параметра  $r$

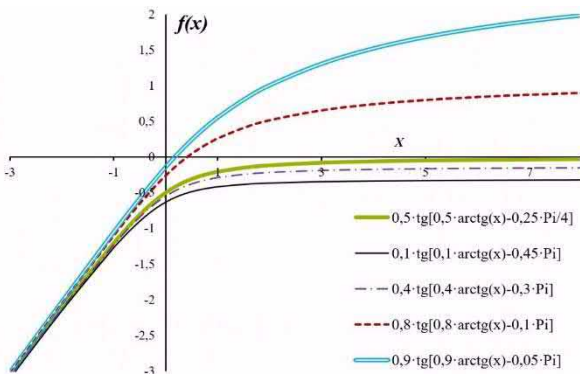


Рис. 11. Влияние параметра  $r$  на графики функций из семейства (15), приведённых к одной и той же асимптоте  $f(x)=x$

Позже было установлено, что на характер зависимости типа (15) можно влиять ещё одним параметром, а именно коэффициентом  $s$  перед аргументом  $x$  под знаком арктангенса. Этот коэффициент тоже влияет на угол наклона асимптоты. Это влияние можно скомпенсировать, разделив всю функцию на параметр  $s$ . В этом случае семейство функций, имеющих асимптоту  $f(x)=x$ , приобретает вид (17):

$$F_s(x) = \frac{r}{s} \text{tg} \left\{ r \cdot \text{arctg}(s \cdot x) - (1-r) \cdot \frac{\pi}{2} \right\}, \quad (17)$$

Предельная величина функции (17) равна выражению (18):

$$\lim_{x \rightarrow +\infty} F_s(x) = \frac{r}{s} \pi \left( r - \frac{1}{2} \right) \quad (18)$$

Влияние параметров  $r$  и  $s$  на вид функции (17) несколько различен, что расширяет возможности аппроксимации. При этом влияние параметра  $s$  на вид графиков (рис. 12) функции семейства (17) полностью аналогично влиянию параметра  $n$  на вид графиков, представленных на рис. 4 и 7.

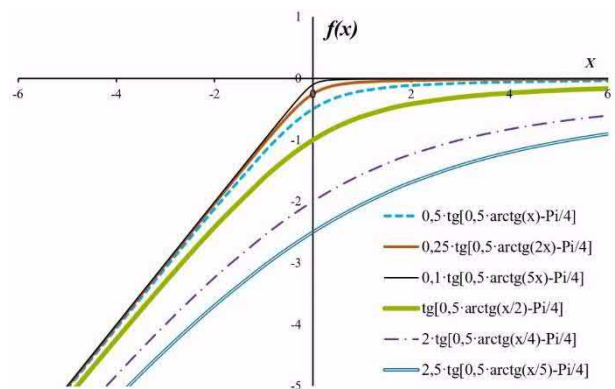


Рис. 12. Влияние параметра  $s$  на графики функций из семейства (15), приведённых к одной и той же асимптоте  $f(x)=x$

С помощью параллельного переноса и изменения наклона асимптоты можно достичь соответствия графика функции (17) правой части аппроксимируемых S-образных зависимостей, при этом два подгоночных параметра  $r$  и  $s$ , отвечающие за характер перехода наклонного участка зависимости (17) в горизонтальный, обеспечивают более точную аппроксимацию, чем единственный параметр  $n$  в моделях (9) и (11). Если задать касательную в точке перегиба S-образной зависимости прямой линией  $Ax+B$ , а её предел обозначить  $L$ , то в координатах степени разложения гидрида бериллия от времени  $E(t)$  мы получим такое уравнение для аппроксимации:

$$E(t) = A \frac{r}{s} \text{tg} \left\{ r \cdot \text{arctg} \left[ s(t - t_0) \right] - (1-r) \cdot \frac{\pi}{2} \right\} + E_0 \quad (19)$$

Где:

$$E_0 = L - A \frac{r}{s} \text{tg} \left\{ \pi \left( r - \frac{1}{2} \right) \right\} \quad (20)$$

$$t_0 = \frac{E_0 + B}{A} \quad (21)$$

Сочетая функцию (19) с зависимостью (7), отвечающей за начальный участок S-образной кривой, получаем итоговое выражение (22):

$$E(t) = \frac{A_s^r \cdot \text{tg} \left\{ r \cdot \arctg[s(t-t_0)] - (1-r) \cdot \frac{\pi}{2} \right\} + E_0}{1 - \left(\frac{t}{C}\right)^m} \quad (22)$$

Параметр **C** в выражении (22) находится решением уравнения (23) относительно величины **C** при известных **L, A, B, r** и **s**.

$$A_s^r \cdot \text{tg} \left\{ r \cdot \arctg[s(C-t_0)] - (1-r) \cdot \frac{\pi}{2} \right\} + E_0 = 0 \quad (23)$$

Уравнение (23) относительно величины **C** имеет аналитическое решение (24), что выгодно отличает его от уравнения (8), корень которого может быть найден только численными методами.

$$C = \frac{1}{s} \cdot \text{tg} \left[ (1-r) \cdot \frac{\pi}{2} - \arctg \left( \frac{s \cdot E_0}{r \cdot A} \right) \right] + t_0 \quad (24)$$

Алгоритм поиска параметров аппроксимации, соответствующих наименьшей сумме квадратов отклонений экспериментальных значений

степени разложения  $\text{BeH}_2$  от рассчитанных (рис. 13), довольно прост и удобен в использовании благодаря возможности аналитического решения уравнения (23) относительно **C**. Результаты аппроксимации представлены на рис. 14 и в таблице 6.

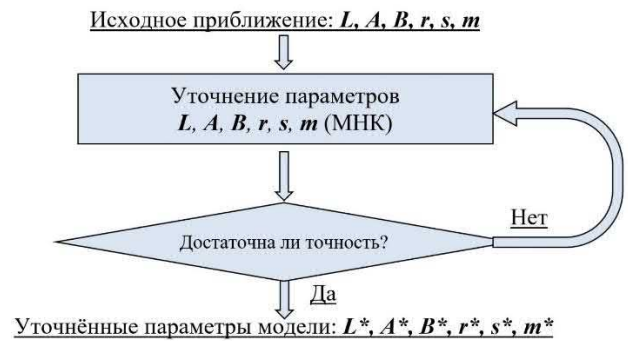


Рис. 13. Алгоритм аппроксимации степени разложения гидрида бериллия функцией (22) на основе  $\text{tg}\{\arctg(x)\}$

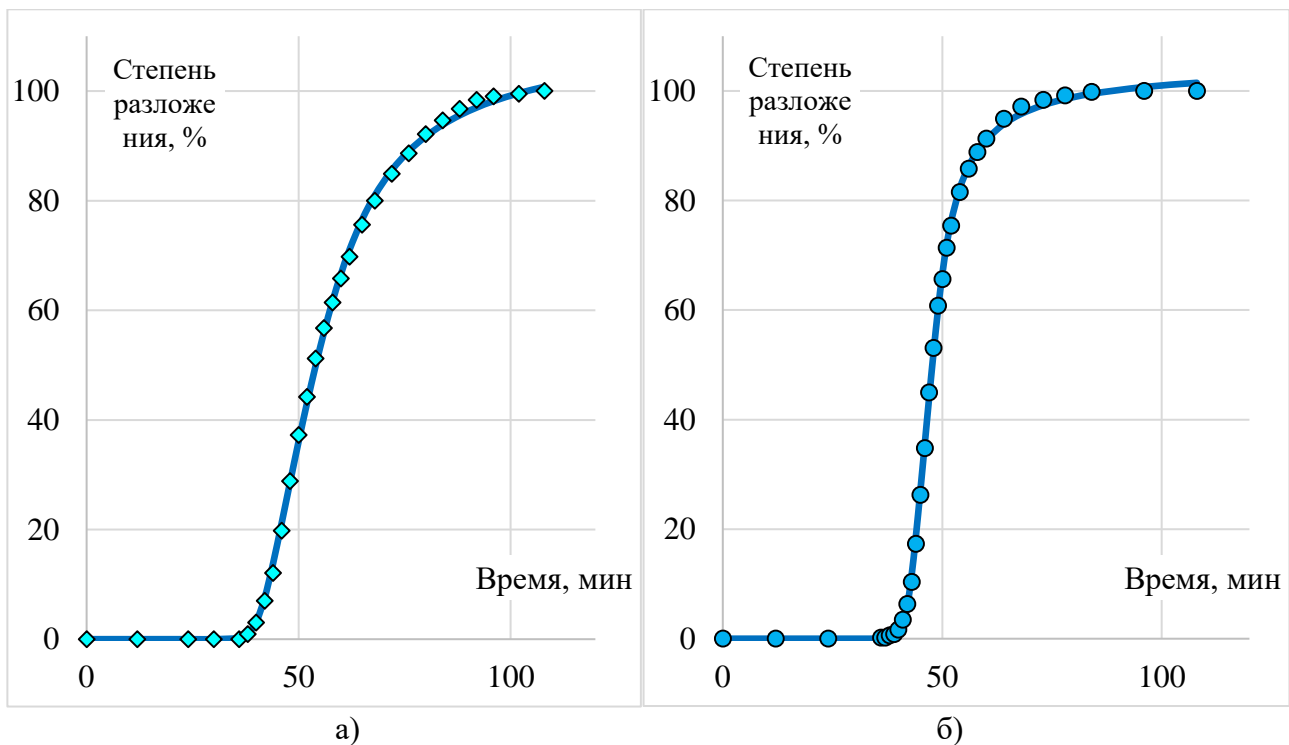


Рис. 14. Аппроксимация степени разложения гидрида бериллия функцией (22) на основе  $\text{tg}\{\arctg(x)\}$  для композита, содержащего 59 мас.% наноалмазов (а), и чистого  $\text{BeH}_2$  (б)

Таблица 6

Параметры аппроксимации степени разложения гидрида бериллия от времени функциями (22) на основе  $\text{tg}\{\text{f}\{\arctg(x)\}\}$  и коэффициенты корреляции экспериментальных данных с расчётными  $R^2$

«Be-22-1/2017» BeH <sub>2</sub> – наноалмазы (59 мас.%)						
<i>L</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>r</i>	<i>s</i>	<i>m</i>	<i>R</i> <sup>2</sup>
111,1	4,408	173, 65	0,7178	0,0790	36,0	0,99953
«Be-19/2017» 100 % BeH <sub>2</sub>						
<i>L</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>r</i>	<i>s</i>	<i>m</i>	<i>R</i> <sup>2</sup>
104,8	9,013	378	0,8551	0,4065	63,2 1	0,99964

Легко видеть, что функциональная математическая зависимость (22) на основе семейства функций  $\text{tg}\{\text{f}\{\arctg(x)\}\}$ , позволяет намного лучше аппроксимировать экспериментальные данные по термическому разложению гидрида бериллия, чем все предыдущие модели. Особенно это заметно при математической обработке данных эксперимента «Be-19/2017», когда все предыдущие попытки аппроксимации не увенчались успехом. Характерной особенностью аппроксимации экспериментальных данных семейством функций  $\text{tg}\{\text{f}\{\arctg(x)\}\}$  являются завышенные значения параметра *L*, которые в первом эксперименте после оптимизации по алгоритму, представленному на рис. 13, превысили предельно полученное экспериментальное значение более чем на 11 %, а во втором на 4,8 %. Однако сумма квадратов отклонений экспериментальных данных от расчётных при использовании модели (22) оказалась значительно ниже, чем в предыдущих случаях, для эксперимента «Be-19/2017» – более, чем в 5 раз. Это говорит о том, что применение такой модели для описания процесса термического разложения гидрида бериллия в ряде случаев может быть оправдано, несмотря на её большую сложность, особенно по сравнению с

моделью (11) на основе функции  $\ln[\exp(x)+1]$ . Полученная математическая модель позволяет достичь высокой точности при описании сложных процессов с сильной диссимметрией начального и конечного участков, отвечающих за стадии ускорения и затухания реакции разложения гидрида бериллия, в частности, осуществить дифференцирование зависимости степени его разложения от времени. На рис. 15 продемонстрированы результаты расчёта первой и второй производных функций  $E(t)$ , которые позволяют более подробно охарактеризовать процесс разложения гидрида бериллия в каждом из случаев. Например, по этим графикам можно количественно оценить диссимметрию процессов и сказать, что точка перегиба в каждом из рассмотренных экспериментов находится намного ниже 50 %, характерных для процессов с симметричным ходом разложения гидрида бериллия, рассмотренных в работе [6]. Например, на рисунке 15-а перегиб зависимости соответствует 24 % разложения BeH<sub>2</sub>, а на рис. 15-б – 35 %. Непосредственное численное дифференцирование результатов эксперимента по пиролизу BeH<sub>2</sub> затруднено ограниченным количеством экспериментальных точек и значительным уровнем флуктуаций измеренных величин.

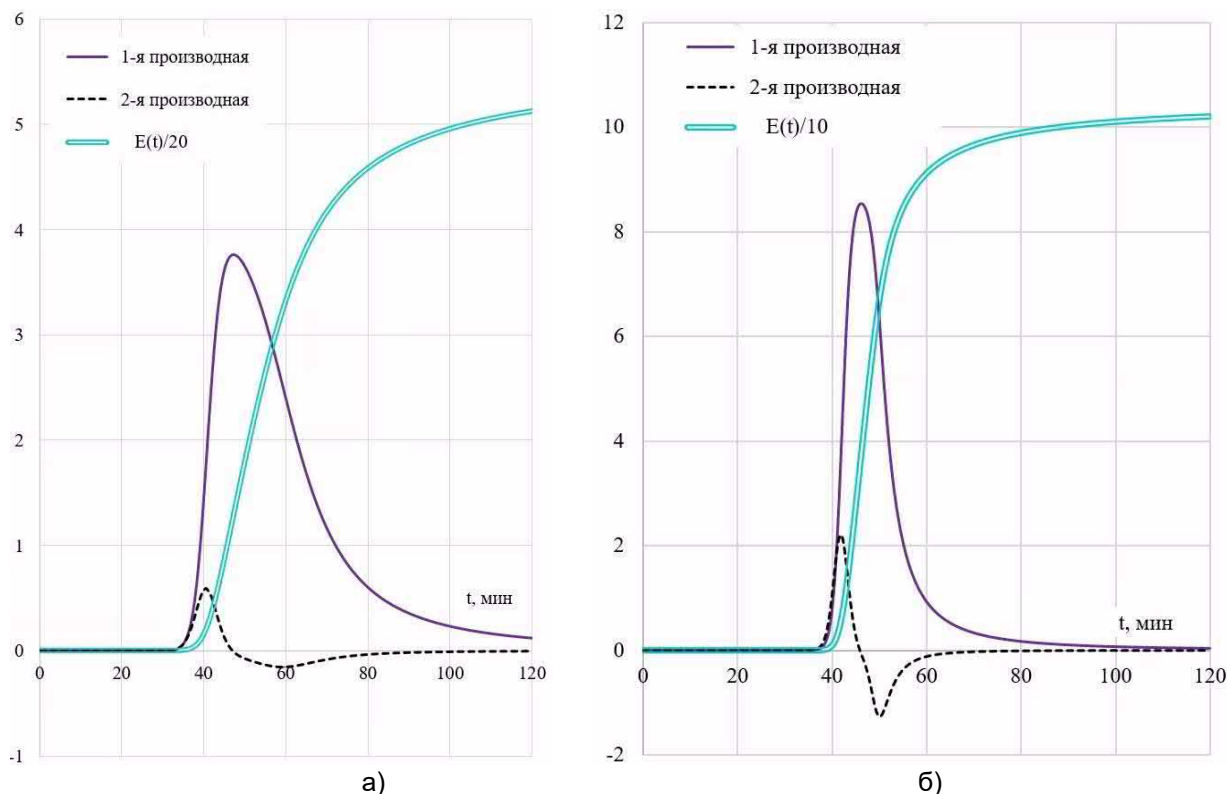


Рис. 15. Построение графиков первой и второй производных функции разложения гидрида бериллия с помощью функций (22) на основе  $\text{tg}\{\arctg(x)\}$   
 (а) – «Be-22-1/2017», разложение композита, содержащего 59 мас.% наноалмазов;  
 б) – «Be-19/2017», разложение чистого  $\text{BeH}_2$  (б)

Несмотря на то, что полученная модель аппроксимации (22) содержит шесть параметров, это не привело к риску её застревания в локальных минимумах, а скорость поиска минимума ошибки и устойчивость полученных решений, также, как и для моделей (9) и (11), оказались достаточно высокими.

### Заключение

Таким образом, в работе были рассмотрены и сопоставлены различные функциональные математические зависимости для эмпирического описания процесса термического разложения гидрида бериллия и композита типа «гидрид бериллия–детонационные наноалмазы» в случае сильной диссимметрии этого процесса.

Показаны недостатки и ограничения предложенных ранее моделей в случае сложного, несимметричного характера протекания стадий

ускорения и затухания реакции разложения гидрида бериллия и продемонстрированы преимущества новых моделей, использующих функции  $\ln[\exp(x)+1]$  и  $\text{tg}\{\arctg(x)\}$ , чей характер полностью соответствует физическому смыслу аппроксимируемого процесса, что позволяет проводить как интерполяцию, так и экстраполяцию экспериментально полученных величин.

Ранее предложенный алгоритм аппроксимации S-образных зависимостей существенно упрощён и модифицирован таким образом, чтобы найденные по нему математические модели максимально соответствовали результатам экспериментов по пиролизу гидрида бериллия и композитов на его основе, обеспечивая качественную аппроксимацию этого процесса в случае сильной его диссимметрии и позволяющую производить их дифференцирование.

### Список литературы

1. Козлова Е.В., Шевердяев М.С., Горлевский В.В., Семенов А.А., Волков В.В. Разработка наноструктурированных композиционных материалов на основе бериллия // Успехи в химии и химической технологии. 2019. Т. 33. № 1 (211). С. 83-84.

2. Е.В. Козлова, М.С. Шевердяев, А.А. Семенов, В.В. Горлевский, А.В. Лаушкин, А.А. Чеботарев, В.В. Волков Рентгеновские исследования композиционных материалов на основе пористого бериллия // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. 2019. № 1 (97). С. 109-119.

3. Goikhman A., Lyatun I., Ershov P., Snigireva I., Wojda P., Gorlevsky V., Semenov A., Sheverdyayev M., Koletsky V., and Snigirev A. Highly porous nanoberyllium for X-ray beam speckle suppression. // Journal of synchrotron radiation, 2015, V. 22, p. 796–800.

4. Костылев Ф.А., Горлевский В.В., Старшина В.Г., Сенин М.Д., Голиков И.В., Чубукова Т.А., Кондратьев М.В. Получение и свойства высокопористого бериллия с микроячейистой структурой. // Известия АН СССР. Серия «Неорганические материалы», 1995, т.31, № 4, с. 479-482.

5. Горлевский В.В., Воронцов А.С., Забродин А.В., Маркушкин Ю.Е., Старшина В.Г., Шиков А.К. Структура и свойства высокопористого (вспененного) нанобериллия. Избранные труды ВНИИНМ: Юбилейный сборник, посвященный 100-летию крупнейшего ученого-металловеда России, академика Андрея Анатольевича Бочвара. Т. 2, –М.: Изд-во ВНИИНМ, 2002, с. 89-99.

6. Семенов А.А., Козлова Е.В., Горлевский В.В., Шевердяев М.С. Выбор функциональной математической зависимости для эмпирического описания процесса термического разложения гидрида бериллия. // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. 2023. Выпуск 3 (119). С. 42-64.

7. Янке Е., Эмде Ф., Лёш Ф. Специальные функции. Издательство «Наука». М.: 1964. 344 с.

8. Семенов А.А., Аникин А.С., Лизунов А.В., Букин А.Н., Беляков М.И., Забирова Н.Е., Крюкова А.С., Лесина И.Г., Козлова Е.В. Аппроксимация процесса натекания водорода при его диффузии через металлические мембраны // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. 2021. Выпуск 4 (110). С. 23-35.

9. А.С. Аникин. Определение диффузионных характеристик трития в конструкционных и функциональных материалах реакторных установок различных типов. Диссертация на соискание учёной степени кандидата технических наук. М.: АО «ВНИИНМ», 2024.

10. А.С. Аникин, А.А. Семенов, О.А. Кучеров. Сопоставление функциональных математических зависимостей для описания процесса натекания водорода в мембранном эксперименте // Сборник тезисов докладов 8-й Международной конференции «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами» и 17-й Международной Школы молодых ученых и специалистов имени А.А. Курдюмова «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами» (IHISM-2024). – Саров, 2024.

11. Семенов А.А., Лесина И.Г., Аникин А.С., Лизунов А.В., Козлова Е.В., Кучеров О.А. Новая функциональная математическая зависимость типа  $\ln(1+\exp(x))$  для эмпирического описания процесса натекания водорода при его диффузии через металлические мембраны. // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. 2024. Выпуск 5 (126). С. 67-81.

Поступила в редакцию / Received 12.12.2025

Поступила после рецензирования / Revised 15.12.2025

Принята к публикации / Accepted 15.12.2025