

Металлургия и материаловедение

УДК 669.6.8...471:669.053:66.048.1–982

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ ДЛЯ Pb-Sb-Sn СПЛАВА ПРИ ВАКУУМНОЙ ДИСТИЛЛЯЦИИ

А.А. Королев, С.А. Краюхин, Г.И. Мальцев

АО «Уралэлектромедь»

Россия, 624091, Свердловская обл., г. Верхняя Пышма, пр. Успенский, 1

Аннотация. В интервале температур 823–1073 К для Sn-Sb и Pb-Sb сплавов рассчитаны давления насыщенного пара (Па) для Sb ($3,95–273,66$), Pb ($2,63 \cdot 10^{-4}–14,86 \cdot 10^{-2}$) и Sn ($3,32 \cdot 10^{-9}–8,12 \cdot 10^{-5}$). Высокие значения соотношения $(p^*_{Sb} / p^*_{Pb}) \cdot 10^3 = 15,04–1,83$ и $p^*_{Sb} / p^*_{Sn} = 1,19 \cdot 10^9–3,37 \cdot 10^6$ создают теоретические предпосылки для последовательного селективного выделения этих металлов вакуумной дистилляцией, когда сурьма, а затем и свинец обогащаются в газовой фазе, а олово – в жидкой. Для фазовых диаграмм VLE (vapor liquid equilibrium) может быть использовано правило рычага (правило отрезков) для прогнозирования количества вещества, остатков и возгонов при заданной температуре. При расчете параметров тройного сплава по уравнению Вильсона достаточно использовать показатели, полученные для бинарных систем. Определены доленая свободная энергия Гиббса, кДж/моль ($-_{\Delta}G_{Pb/Sb/Sn} = 13,8–42,6/2,6–15,1/2,1–26,4$), энтальпия, Дж/моль [$\pm_{\Delta}H_{Pb/Sb/Sn} = (1,3–70,2)/(1,56–107,1)/(2,8–48,5)$] и энтропия, Дж/К·моль ($_{\Delta}S_{Pb/Sb/Sn} = 15,8–25,0/3,0–17,4/2,4–15,8$) для компонентов в Pb-Sb-Sn расплавах. По мере увеличения долей металлов в исходном сплаве величины свободной энергии Гиббса снижаются. Отрицательные и положительные значения энтальпии свидетельствуют об экзо- и эндотермическом характере процессов в расплаве при дистилляции компонентов. Показано удовлетворительное соответствие между расчетными и экспериментальными величинами термодинамических параметров: среднее относительное отклонение 1,9%; среднее квадратичное отклонение 0,1 кДж/моль.

Ключевые слова: газ, жидкость, равновесие, диаграмма, модель, вакуум, сплав, температура, дистилляция, свинец, сурьма, олово, разделение, мольная доля, энергия Гиббса.

Введение

Вакуумная перегонка считается одним из самых эффективных и экологически чистых методов для разделения и очистки, переработки и рафинирования различных металлов. Она имеет ряд преимуществ, таких как относительно низкое потребление энергии, короткий производственный цикл, высокая рентабельность, отсутствие подлежащих утилизации отходов, по сравнению с традицион-

Алексей Анатольевич Королев, главный инженер.

Сергей Александрович Краюхин (к.т.н.), начальник Исследовательского центра (ИЦ).

Геннадий Иванович Мальцев (д.т.н.), главный специалист ИЦ.

ными методами, например пирометаллургической переработкой и электролизом [1–4].

Равновесные фазовые диаграммы «жидкость – газ» (*vapor liquid equilibrium – VLE*), включая зависимости состава от температуры ($T-x$) при заданном давлении, рассчитаны для бинарных сплавов Pb-Sb и Sn-Sb при вакуумной перегонке на основе модели *VLE* и молекулярной модели объемного взаимодействия (*molecular interaction volume model – MIVM*). Объективные *VLE* зависимости важны для выбора температуры и давления системы, оценки эффективности разделения в вакуумной перегонке. Определение термодинамических характеристик из экспериментальных данных занимает много времени и требует значительных финансовых затрат. Следовательно, теоретический расчет является альтернативным и эффективным способом получения информации о термодинамических свойствах сплавов, особенно для многокомпонентных систем [5–8]. Цель работы – расчет с помощью уравнения Вильсона доли свободной энергии Гиббса для макрокомпонентов (сурьма/олово) в расплавах Sb-Sn-Pb и Sn-Sb-Pb после восстановительной плавки с соотношением компонентов 70–75/15–12,5/15–12,5; получение *VLE* диаграммы для тройного сплава Pb-Sb-Sn в зависимости от глубины вакуума с использованием данных для бинарных (двоичных) систем; оценка степени достоверности предварительного анализа на основе уравнения Вильсона бинарных и тройных систем (сплавов) после сопоставления результатов расчетов с опытными данными.

Материалы и методы

Образцы сплавов Sn-Sb, Pb-Sb, Pb-Sb-Sn для эксперимента массой 50–100 г каждый были подготовлены с использованием чистых олова, свинца (99,99 мас. %) и сурьмы (99,9 мас. %). Навески исходных металлов были проплавлены в индукционной печи в атмосфере аргона высокой чистоты для получения бинарных сплавов состава, мол. %: 10–90 Sb; 90–10 Sn/Pb и тройного сплава, мол. %: 70–12,5 Sb; 15–75 Sn; 15–5 Pb.

Лабораторные эксперименты по дистилляции компонентов сплавов проводились в вертикальной вакуумной печи [9]. Степень вакуума в печи на время эксперимента составляла 1,33–133 Па, температура 823–1073 К. Состав образцов возгонов и остатков определяли из предварительно полученных растворов атомно-абсорбционным методом на установке *GBC 933AB Plus*. В каждом эксперименте образец сплава помещали в графитовый тигель и устанавливали в зону дистилляции в вакуумной печи. Включали вакуумный насос и нагрев печи до получения заданного значения давления и температуры. Состав продуктов перегонки стабилизировался в течение $\tau = 2-10$ час в диапазонах исследованных температуры и давления, что свидетельствовало о достижения фазового равновесия. Время для достижения системой равновесного состояния увеличивается с понижением температуры перегонки.

Расчет *VLE*

При равновесии летучесть (фугитивность) компонента в жидкости равна фугитивности компонента в газовой фазе [10–12]:

$$\bar{f}_i^L(x_i, T, P) = \bar{f}_i^V(y_i, T, P), \quad (1)$$

где \bar{f}_i^L и \bar{f}_i^V – фугитивность компонента i в жидкой и газовой фазах в зависимости

от температуры (T), давления (P) и состава; x_i и y_i – мольная доля компонента i в жидкой и газовой фазах.

Вакуумная перегонка сплава обусловлена испарением, которое рассчитывается по уравнению давления насыщенного пара и определяемому коэффициенту активности. В процессе дистилляции металл в газовой фазе может иметь различные формы, такие как ион, атом и даже атомный кластер и т. д. Формы металлов в газовой фазе нужно учитывать для дальнейшего подтверждения. Для процесса испарения при вакуумной перегонке конкретная форма газовой фазы и ее интерактивное воздействие были включены в макроскопический процесс парообразования. При вакуумной перегонке жидкая фаза часто не является идеальным раствором, но давление достаточно низкое, поэтому пар ведет себя как идеальный газ. При низком давлении, когда коэффициент фугитивности (летучести) равен 1, имеем

$$x_i \gamma_i(x_i, T, P) P_i^* = y_i P, \quad (2)$$

где γ_i – коэффициент активности компонента i , в зависимости от температуры, давления и мольной доли компонента x_i ;

$P_i^*(T)$ – давление насыщенных паров чистого компонента i при температуре T .

Связь между x_i и y_i может быть выражена как

$$x_i + x_j = 1; y_i + y_j = 1; \quad (3)$$

$$x_i = \frac{P - P_j \gamma_j}{P_i^* \gamma_i - P_j^* \gamma_j}; y_i = \frac{(x_i \gamma_i P_i^*)}{P}. \quad (4)$$

Уравнение Вильсона

Особенностью уравнения Вильсона [13] является то, что для многокомпонентной системы достаточно параметров двоичной системы, вследствие чего избыточная энергия Гиббса G^E в многокомпонентном растворе определяется как

$$\frac{G^E}{RT} = -\sum_i x_i \ln(1 - \sum_j x_j A_{ji}), \quad (5)$$

где A_{ji} – положительный подгоночный параметр ($A_{ii} = A_{jj} = 1$).

Для бинарной смеси i – j коэффициенты активности рассчитывают как

$$\ln \gamma_i = -\ln(x_i + x_j A_{ij}) + x_j [(A_{ij} / (x_i + x_j A_{ij}) - A_{ji} / (x_j + x_i A_{ji}))]; \quad (6)$$

$$\ln \gamma_j = -\ln(x_j + x_i A_{ji}) - x_i [(A_{ij} / (x_i + x_j A_{ij}) - A_{ji} / (x_j + x_i A_{ji}))]. \quad (7)$$

Параметры Вильсона A_{ij} и A_{ji} выражаются как

$$A_{ij} = V_{mi} / V_{mj} \exp[-(\varepsilon_{ij} - \varepsilon_{ji}) / RT]; \quad (8)$$

$$A_{ji} = V_{mj} / V_{mi} \exp[-(\varepsilon_{ji} - \varepsilon_{ii}) / RT], \quad (9)$$

где V_{mi} и V_{mj} – молярные объемы компонентов i и j , являющиеся функцией от температуры;

ε_{ij} , ε_{ii} и ε_{jj} – потенциальные энергии парного взаимодействия i – j , i – i , j – j систем, где $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$.

Параметр взаимодействия ε_{ij} пропорционален энергии взаимодействия между молекулами i и j .

Параметры A_{ij} и A_{ji} бинарных систем могут быть получены из уравнений (5) и (6) с помощью методики Ньютона – Рафсона, если известны эксперименталь-

ные значения коэффициентов активности. Начальные значения A_{ij} и A_{ji} могут быть получены путем подбора экспериментальных данных, взятых из литературы. Целевая функция ($O.F.$) выбрана для расчета оптимальных значений A_{ij} и A_{ji} :

$$O.F. = \pm \left[\frac{1}{m} \sum_1^m (\gamma_{exp} - \gamma_{cal})^2 \right]^{0,5} \leq \lambda_a, \quad (10)$$

где γ_{exp} и γ_{cal} – коэффициенты активности экспериментальные и рассчитанные;

m – число экспериментальных данных;

λ_a – максимальное значение целевой функции.

Была рассмотрена температурная зависимость бинарных параметров взаимодействия. Если мы предположим, что $(\varepsilon_{ij} - \varepsilon_{ii})$ и $(\varepsilon_{ji} - \varepsilon_{jj})$ в уравнениях (7) и (8) не зависят от температуры T , то значения A_{ij}^* и A_{ji}^* при другой температуре T^* должны быть рассчитаны следующим образом:

$$A_{ij}^* = \frac{V_j^*}{V_i^*} \left(\frac{A_{ij} V_i}{V_j} \right)^{\frac{T}{T^*}}, A_{ji}^* = \frac{V_i^*}{V_j^*} \left(\frac{A_{ji} V_j}{V_i} \right)^{\frac{T}{T^*}}. \quad (11)$$

Подставляя параметры A_{ij}^* и A_{ji}^* при различных температурах в уравнения (5) и (6), можно рассчитать коэффициенты активности γ_i и γ_j .

Для трехкомпонентной смеси i - j - k коэффициенты активности компонента i могут быть выражены как

$$\begin{aligned} \ln \gamma_i = & 1 - \ln(x_i + x_j A_{ji} + x_k A_{ki}) - [x_i / (x_i + x_j A_{ji} + x_k A_{ki})] - \\ & - [A_{ij} x_j / (x_i A_{ij} + x_j + x_k A_{kj})] - [A_{ik} x_k / (x_i A_{ik} + x_j A_{jk} + x_k)]. \end{aligned} \quad (12)$$

Тогда парциальная молярная свободная энергия Гиббса для компонента i в троичной системе выражается как

$$\Delta G_i = \bar{G}_i - G_i^0 = RT \ln(\gamma_i x_i). \quad (13)$$

Для проверки адекватности расчетных значений содержания компонентов сплавов в жидкой и газовой фазах их сравнивали с экспериментальными данными. Для этого были вычислены показания среднего относительного отклонения (S_i) и среднего квадратичного отклонения (S_i^*):

$$S_i = \pm \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{x(y)_{i,exp} - x(y)_{i,cal}}{x(y)_{i,exp}} \right| \cdot 100 \%; \quad (14)$$

$$S_i^* = \pm \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [x(y)_{i,exp} - x(y)_{i,cal}]^2 \right]^{0,5}, \quad (15)$$

где $x(y)_{i,exp}$ и $x(y)_{i,cal}$ – экспериментальные и расчетные значения содержания компонента i в жидкой (x) и газовой (y) фазах соответственно; n – количество экспериментальных данных.

Результаты и их обсуждение

Необходимые параметры для расчета бинарных сплавов Pb-Sb и Sn-Sb даны в табл. 1.

Рассчитанные значения коэффициентов активности компонентов сплавов Pb-Sb и Sn-Sb (табл. 2, 3) позволили определить активности свинца, серебра и сурьмы в расплаве (рис. 1) [14–21].

Таблица 1

Значения γ_i^∞ , γ_j^∞ , B_{ij} , B_{ji} , Z_i , Z_j , ρ_i^* , ρ_j^* , $V_m(i,j)$ компонентов сплавов Pb-Sb и Sn-Sb

<i>i-j</i> сплав	<i>T, K</i>	$\gamma_{Pb}^\infty/\gamma_{Sn}^\infty/\gamma_{Sb}^\infty$		<i>B*</i>				<i>Z**</i>
				Pb-Sb	Sb-Pb	Sn-Sb	Sb-Sn	
Pb-Sn-Sb	1300	1,1/0,411/1,1		0,9517	1,0997	1,1095	1,0937	
Металл	$-A^{***}$	$-B$	C	D	$V_m = f(T)$, см ³ /моль			
Pb	10130	0,985	–	11,6	19,4[1 + 1,24·10 ⁻⁴ (<i>T</i> -600)]			8,91
Sn	15500	–	–	10,355	17,0[1 + 0,87·10 ⁻⁴ (<i>T</i> -505)]			6,5512
Sb	6500	–	–	8,495	18,8[1 + 1,3·10 ⁻⁴ (<i>T</i> -904)]			6,9698

$$* B_{ij} = \exp\left[-\left(\frac{\varepsilon_{ij} - \varepsilon_{ji}}{kT}\right)\right], B_{ji} = \exp\left[-\left(\frac{\varepsilon_{ji} - \varepsilon_{ii}}{kT}\right)\right].$$

** *Z* – координационное число жидких металлов.

$$*** \lg P^* = AT^{-1} + B \lg T + CT + D.$$

При сравнении активностей компонентов, рассчитанных по уравнению Вильсона, и экспериментальных из литературы [22] видно, что средние относительные отклонения $a_{Pb,cal}$, $a_{Sn,cal}$ и $a_{Sb,cal}$ по формуле (14) не превышают 4 %, а средние квадратичные отклонения $a_{Pb,cal}$, $a_{Sn,cal}$ и $a_{Sb,cal}$ по формуле (15) – менее 0,003. Как видно из выполненных расчетов, прогнозируемые по уравнению Вильсона значения активностей компонентов исследованных сплавов хорошо соотносятся с экспериментальными данными.

Таблица 2

Рассчитанные значения коэффициентов активности Pb и Sb в расплаве

<i>T, K</i>	γ	x_{Pb}								
		0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
823	γ_{Pb}	0,811	0,844	0,875	0,904	0,931	0,954	0,973	0,988	0,997
	γ_{Sb}	0,997	0,989	0,976	0,956	0,931	0,899	0,862	0,819	0,771
873	γ_{Pb}	0,822	0,853	0,883	0,910	0,935	0,957	0,975	0,989	0,997
	γ_{Sb}	0,998	0,990	0,977	0,959	0,935	0,906	0,871	0,831	0,787
923	γ_{Pb}	0,832	0,862	0,890	0,916	0,939	0,960	0,977	0,989	0,997
	γ_{Sb}	0,998	0,991	0,979	0,962	0,940	0,912	0,879	0,842	0,800
973	γ_{Pb}	0,841	0,869	0,896	0,921	0,943	0,962	0,978	0,990	0,997
	γ_{Sb}	0,998	0,991	0,980	0,964	0,943	0,917	0,887	0,852	0,812
1023	γ_{Pb}	0,849	0,876	0,902	0,925	0,946	0,965	0,979	0,991	0,998
	γ_{Sb}	0,998	0,992	0,981	0,966	0,946	0,922	0,893	0,860	0,823
1073	γ_{Pb}	0,856	0,882	0,907	0,929	0,949	0,967	0,981	0,991	0,998
	γ_{Sb}	0,998	0,992	0,982	0,968	0,949	0,926	0,899	0,868	0,832

Таблица 3

Рассчитанные значения коэффициентов активности Sn и Sb в расплаве

<i>T, K</i>	γ	x_{Sn}								
		0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
823	γ_{Sn}	0,433	0,517	0,604	0,691	0,774	0,849	0,912	0,960	0,990
	γ_{Sb}	0,990	0,960	0,913	0,850	0,776	0,694	0,609	0,523	0,439
873	γ_{Sn}	0,456	0,539	0,623	0,707	0,786	0,857	0,917	0,962	0,990

T, K	γ	x_{Sn}								
		0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
	γ_{Sb}	0,990	0,963	0,918	0,859	0,788	0,710	0,627	0,544	0,462
923	γ_{Sn}	0,478	0,559	0,641	0,721	0,797	0,865	0,921	0,964	0,991
	γ_{Sb}	0,991	0,965	0,922	0,866	0,799	0,724	0,645	0,563	0,483
973	γ_{Sn}	0,498	0,577	0,657	0,734	0,807	0,872	0,926	0,966	0,991
	γ_{Sb}	0,992	0,967	0,927	0,873	0,809	0,737	0,660	0,581	0,502
1023	γ_{Sn}	0,517	0,594	0,671	0,746	0,816	0,878	0,929	0,968	0,992
	γ_{Sb}	0,992	0,968	0,930	0,880	0,818	0,749	0,675	0,598	0,521
1073	γ_{Sn}	0,534	0,610	0,685	0,757	0,824	0,883	0,933	0,969	0,992
	γ_{Sb}	0,992	0,970	0,934	0,885	0,826	0,760	0,688	0,613	0,538

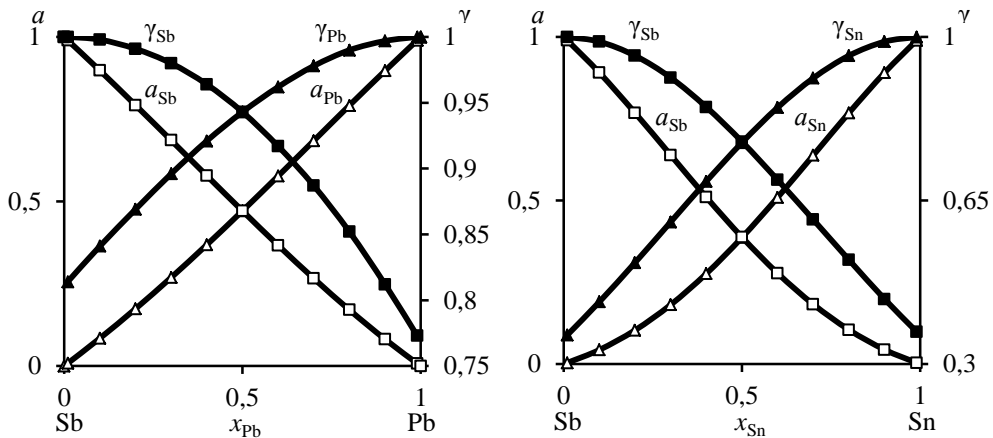


Рис. 1. Рассчитанные (линии) и опытные (символы) [22] активности (a) и коэффициенты активности (γ) сплавов Pb-Sb и Sn-Sb при 973 K

Для построения T - x -диаграмм бинарной системы i - j используют интерактивный алгоритм различных значений x_i для определенной температуры до тех пор, пока сумма парциальных давлений не станет равной внешнему давлению (1,33–133 Па) [23–30]. Подставляя соответствующие величины γ_{Pb} , γ_{Sn} , γ_{Sb} , P , P_{Pb}^* , P_{Sn}^* и P_{Sb}^* при различных температурах (табл. 4–7) в уравнения (3) и (4), получаем T - x -фазовые диаграммы сплавов Pb-Sb и Sn-Sb (рис. 2). Для сравнения приведены диаграммы при нормальном давлении (кривые 4) [23, 24].

Таблица 4

Рассчитанные значения γ_{Pb} , γ_{Sb} , T_{liq} Pb-Sb сплава для T - x -диаграмм

$P, \text{Па}$	x_{Pb}	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
133	T_{liq}, K	1028	1037	1047	1060	1075	1094	1120	1157
	γ_{Pb}	0,850	0,878	0,904	0,928	0,949	0,967	0,982	0,992
	γ_{Sb}	0,998	0,992	0,982	0,967	0,949	0,928	0,904	0,879
13,3	T_{liq}, K	887	894	902	911	923	937	957	984
	γ_{Pb}	0,825	0,857	0,887	0,915	0,939	0,961	0,978	0,99
	γ_{Sb}	0,998	0,990	0,978	0,961	0,938	0,914	0,884	0,854

$P, \text{Па}$	x_{Pb}	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
1,33	T_{liq}, K	781	786	792	800	809	820	835	857
	γ_{Pb}	0,801	0,836	0,870	0,901	0,929	0,954	0,974	0,988
	γ_{Sb}	0,997	0,989	0,975	0,955	0,929	0,899	0,864	0,828

Таблица 5

Рассчитанные значения $\gamma_{\text{Pb}}, \gamma_{\text{Sb}}, T_{\text{liq}}, y_{\text{Pb}}$ Pb-Sb сплава для T - x -диаграмм

$P, \text{Па}$	x_{Pb}	0,90	0,95	0,96	0,97	0,98	0,99
133	T_{liq}, K	1225	1296	1319,5	1350,3	1394	1464
	$y_{\text{Pb}} \cdot 10^{-3}$	13,1	37,3	51,0	75,4	126,9	271,9
13,3	T_{liq}, K	1034	1086	1103	1126	1159	1216
	$y_{\text{Pb}} \cdot 10^{-3}$	4,6	13,7	18,9	28,9	51,2	126,6
1,33	T_{liq}, K	894	932	946	963	988,5	1034
	$y_{\text{Pb}} \cdot 10^{-3}$	1,55	4,68	6,59	10,11	18,6	50,8

Таблица 6

Рассчитанные значения $\gamma_{\text{Sn}}, \gamma_{\text{Sb}}, T_{\text{liq}}$ Sn-Sb сплава для T - x -диаграмм

$P, \text{Па}$	x_{Sn}	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
133	T_{liq}, K	1028	1038	1051	1066	1086	1110	1141	1186
	γ_{Sn}	0,52	0,599	0,679	0,756	0,826	0,887	0,937	0,973
	γ_{Sb}	0,99	0,969	0,932	0,884	0,828	0,767	0,704	0,645
13,3	T_{liq}, K	888	896	905	919	932	951	975	1009
	γ_{Sn}	0,46	0,549	0,636	0,720	0,799	0,869	0,926	0,967
	γ_{Sb}	0,99	0,964	0,921	0,841	0,801	0,732	0,661	0,593
1,33	T_{liq}, K	781	787,4	795,2	804,8	816,9	831,6	850,8	877,3
	γ_{Sn}	0,41	0,501	0,593	0,684	0,772	0,850	0,915	0,962
	γ_{Sb}	0,99	0,958	0,909	0,847	0,775	0,698	0,620	0,547

Таблица 7

Рассчитанные значения $\gamma_{\text{Sn}}, \gamma_{\text{Sb}}, T_{\text{liq}}, y_{\text{Sn}}$ Sn-Sb сплава для T - x -диаграмм

$P, \text{Па}$	x_{Sn}	0,90	0,95	0,96	0,97	0,98	0,99
133	T_{liq}, K	1263,8	1345,2	1372,6	1409	1464	1563
	$y_{\text{Sn}} \cdot 10^{-4}$	0,83	4,85	8,33	16,47	43,15	204,2
13,3	T_{liq}, K	1065,6	1123,9	1143,2	1168,9	1206,2	1275,3
	$y_{\text{Sn}} \cdot 10^{-4}$	0,04	0,26	0,45	0,91	2,36	11,82
1,33	T_{liq}, K	921,4	965,3	979,6	999,2	1025,9	1075,3
	$y_{\text{Sn}} \cdot 10^{-4}$	0,002	0,014	0,025	0,051	0,13	0,65

Из рис. 2 следует, что диапазон температур жидкой и газовой фаз (область Г+Ж) уменьшается по мере снижения давления в системе, что указывает на благоприятное влияние низкого давления на разделение Pb и Sb, Sn и Sb соответственно. Например, для получения конденсата сурьмы ($\text{Sb} \sim 0,995$) из Pb-Sb сплава и, соответственно, остатка свинца ($\text{Pb} \sim 0,995$) при $P = 13,3$ Па температура возгонки не должна превышать ~ 1035 К. Для сплава заданного состава ($x_{\text{Pb}} = 0,9$)

содержание Pb, остающегося в жидкой фазе, при $P \leq 13,33$ Па и $T \leq 1035$ K выше, чем при $P \leq 133,3$ Па и $T \leq 1225$ K, что свидетельствует о том, что чем ниже давление, тем выше эффективность возгонки сурьмы и ее отделения от свинца. С помощью T - x -фазовых диаграмм можно анализировать протекание дистилляции; например, при $P = 133,3/13,3/1,33$ Па для сплавов с $x_{Pb} = 0,01-0,99$ минимальная температура процесса должна быть не менее $1021/882/777$ K. По формулам (14) и (15) вычислены средние отклонения: относительное ($S_i = 1,4\%$) и квадратичное ($S_i^* = 7,5$ K) между рассчитанными и экспериментальными значениями температур.

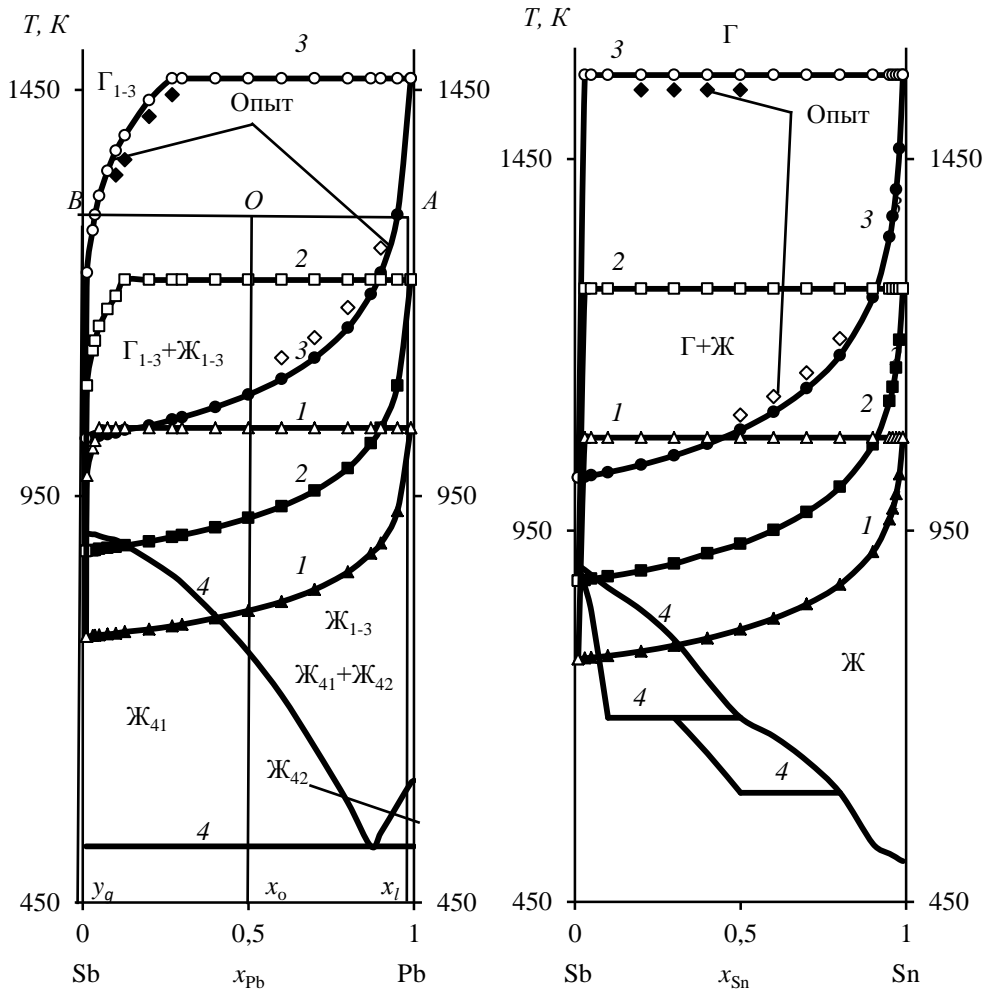


Рис. 2. Фазовые диаграммы T - x -сплавов Pb-Sb и Sn-Sb при P , Па: 1,33 (1); 13,33 (2); 133,3 (3); 98000 (4)

Для фазовых диаграмм VLE может быть использовано правило рычага (правило отрезков) для прогнозирования количества вещества, остатков и возгонов при заданной температуре. В предположении, что мольная доля Pb в сплаве Pb-Sb $x_{Pb} = x_0 = 0,5$, соответствующая температура перегонки ~ 1300 K и давление 133 Па, по правилу «рычага» может быть построена линии связи AB на T - x -диаграмме (см. рис. 2), где кривые жидкости и пара пересекаются в точке A и B

соответственно. Когда система достигает равновесия, составы A и B равняются x_l и y_g соответственно. По правилу рычага можно получить:

$$\frac{n_l}{n_g} = \frac{x_o - y_g}{x_l - x_o} = \frac{|OB|}{|OA|} = \frac{0,5 - 0,037}{0,95 - 0,5} = \frac{0,463}{0,45}$$

где $n_l = 0,463$ и $n_g = 0,45$ – количество вещества в остатках и возгонах; $|OB|$ и $|OA|$ – длины соответствующих отрезков на линии AB . Если общее количество молей вещества исходного сплава n , то $n = n_l + n_g$:

$$n_l = \frac{x_o - y_g}{x_l - y_g} n = \frac{|OB|}{|AB|} n = \frac{0,463}{0,913} n = 0,507n, n_g = \frac{x_l - x_o}{x_l - y_g} n = \frac{|OA|}{|AB|} n = \frac{0,45}{0,913} n = 0,493n.$$

Для тройного сплава Pb-Sb-Sn коэффициенты активности любого компонента можно рассчитать с помощью уравнения (12), в котором используют только бинарные параметры трех компонентов, входящих в двоичные файлы. Для того чтобы проверить адекватность результатов, полученных расчетным путем, подставили параметры Вильсона для компонентов двоичной системы (табл. 8) в уравнение (12), а затем по уравнению (13) определили долевую свободную энергию Гиббса для Pb, Sb и Sn в жидких Pb-Sb-Sn расплавах.

Таблица 8

Рассчитанные значения $A_{i,j}$ сплава Pb-Sb-Sn

Система	$A_{i,j}$				
	T, K				
	873	1073	1273	1473	1673
Pb-Sb	1,071	1,069	1,067	1,065	1,063
Sb-Pb	0,934	0,935	0,937	0,939	0,941
Sn-Sb	0,937	0,929	0,921	0,913	0,906
Sb-Sn	1,067	1,077	1,086	1,095	1,104
Pb-Sn	1,143	1,151	1,159	1,166	1,174
Sn-Pb	0,875	0,869	0,863	0,857	0,852

Показано (рис. 3), что наблюдается удовлетворительное соответствие между расчетными и экспериментальными данными ($S_i = 1,9\%$; $S_i^* = 0,1$ кДж/моль). По мере увеличения мольных долей металлов в Pb-Sb-Sn сплаве величина их свободной энергии Гиббса снижается (табл. 9, см. рис. 3).

Таблица 9

Значения ΔG (кДж/моль), ΔH (Дж/моль), ΔS (Дж/К·моль) компонентов Pb-Sb-Sn

Состав сплава Pb/Sb/Sn	$-\Delta G_{Pb/Sb/Sn}$			
	T, K			
	873	1073	1273	1673
15/70/15	13,8/2,6/13,8	16,9/3,2/17,0	20,1/3,8/20,1	26,4/5/26,4
$-\Delta H_{Pb/Sb/Sn}$	1,33/1,56/-28,9			
$\Delta S_{Pb/Sb/Sn}$	15,8/3,0/15,8			
$\gamma_{Pb/Sb/Sn}$	0,997-0,998/1,0/0,998-0,996			
10/50/40	16,7/5,0/6,7	20,6/6,2/8,2	24,4/7,3/9,7	32,1/9,7/12,8
$-\Delta H_{Pb/Sb/Sn}$	-19,2/-107,1/-7,7			
$\Delta S_{Pb/Sb/Sn}$	19,2/5,85/7,6			
$\gamma_{Pb/Sb/Sn}$	0,996-0,995/1,0-0,999/0,999-0,998			

Состав сплава Pb/Sb/Sn	$-\Delta G_{\text{Pb/Sb/Sn}}$			
	T, K			
	873	1073	1273	1673
5/30/65	22,2/8,7/3,1	27,3/10,8/3,9	32,4/12,8/4,6	42,6/16,8/6
$-\Delta H_{\text{Pb/Sb/Sn}}$	-25,9/-77,3/-2,8			
$\Delta S_{\text{Pb/Sb/Sn}}$	25,0/10,1/3,6			
$\gamma_{\text{Pb/Sb/Sn}}$	0,994-0,992/0,999-0,998/1,0-0,999			
12,5/12,5/75	15,1/15,1/2,1	18,6/18,6/2,6	22,1/22,0/3,0	29/29/4
$-\Delta H_{\text{Pb/Sb/Sn}}$	-70,2/-46,6/48,5			
$\Delta S_{\text{Pb/Sb/Sn}}$	17,4/17,4/2,4			
$\gamma_{\text{Pb/Sb/Sn}}$	0,994-0,992/0,999-0,998/1,0-0,999			

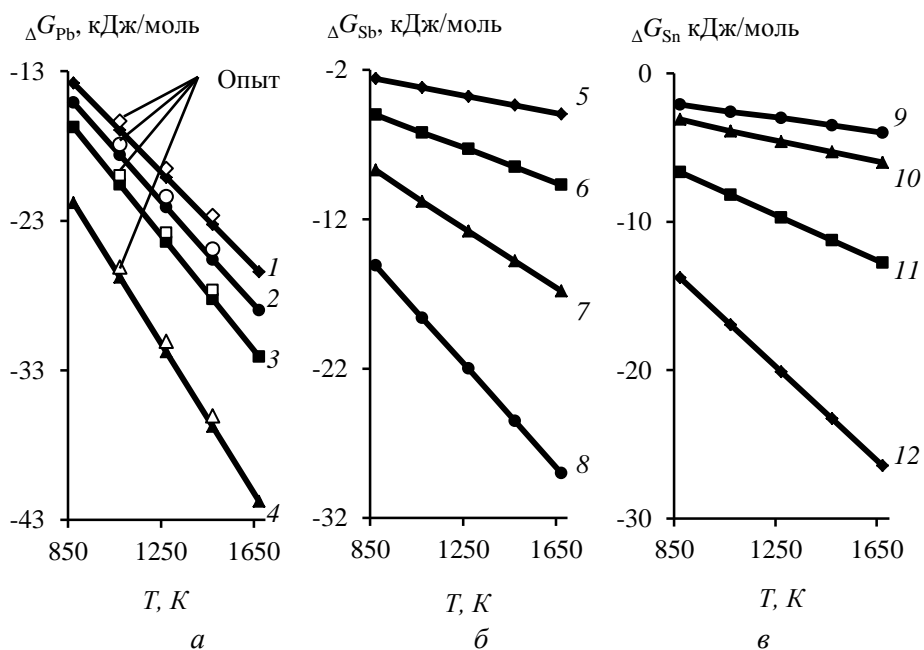


Рис. 3. Зависимость свободной энергии Гиббса для Pb (а), Sb (б), Sn (в) от T, K и содержания металлов в Pb-Sb-Sn сплаве при мольных долях:
Pb – 0,15 (1); 0,125 (2); 0,1 (3); 0,05 (4);
Sb – 0,7 (5); 0,5 (6); 0,3 (7); 0,125 (8);
Sn – 0,75 (9); 0,65 (10); 0,40 (11); 0,15 (12)

Выявлены минимальные мольные доли компонентов сплава, соответствующие переходу от положительных значений энтальпии к отрицательным и, соответственно, от эндотермических процессов к экзотермическим в расплаве при дистилляции указанных металлов: $\text{Pb} \geq 0,15$; $\text{Sb} \geq 0,70$; $\text{Sn} \geq 0,75$.

По уравнению Вильсона с использованием данных для бинарных сплавов можно рассчитать равновесие «газ – жидкость» для тройной системы Pb-Sb-Sn путем подстановки соответствующих значений γ_{Pb} , γ_{Sb} , γ_{Sn} , P , P_{Pb}^* , P_{Sb}^* , P_{Sn}^* при различных температурах в уравнения (3) и (4). Из полученных результатов следует, что равновесная температура, соответствующая практически полному переходу сурьмы в возгоны (на 99,99 %), снижается с 1046–1189 до 787–828 K при

уменьшении давления 133–1,33 Па (табл. 10, рис. 4). Таким образом, достигается эффективное отделение сурьмы от свинца и олова, усиливающееся с понижением давления и, соответственно, температуры процесса.

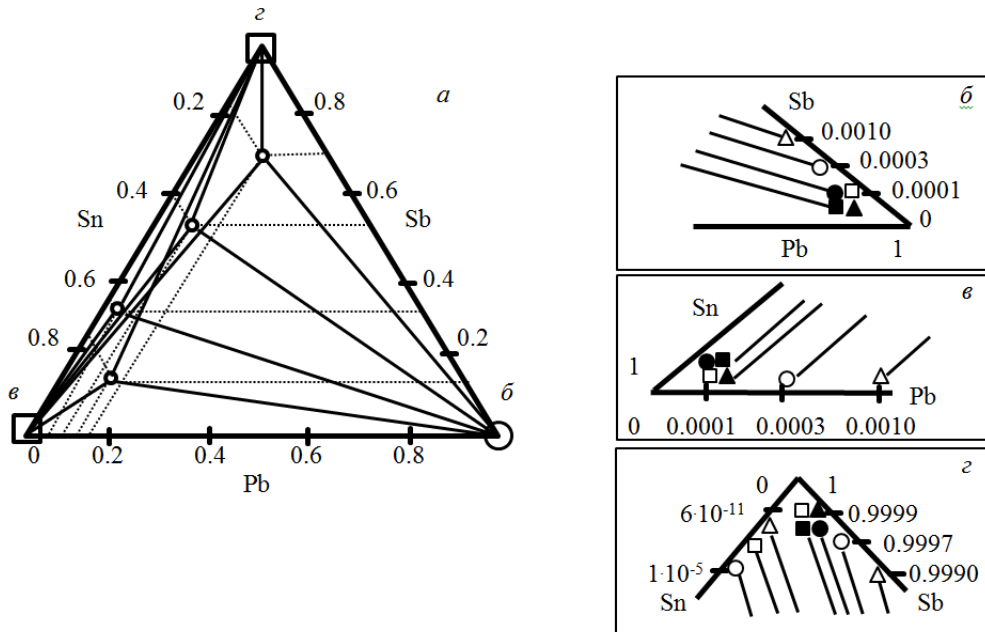


Рис. 4. Фазовая диаграмма Pb-Sb-Sn сплавов и содержание компонентов в жидкой (а, б) и газовой (в, з) фазах

Расчитанные с помощью уравнения Вильсона значения удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными. Причиной возможных ошибок при расчете могут быть используемые показатели для двойных систем, которые оказывают влияние на многокомпонентные системы, особенно асимметричные. Кроме того, для многокомпонентных систем учитываются только бинарные взаимодействия между атомами, которыми в многокомпонентных системах пренебрегают, применяя уравнение Вильсона. С другой стороны, если имеет место сильное взаимодействие между атомами различной природы и учитываются физические свойства элементов, входящих в состав сплава, применимость уравнения Вильсона ограничена.

Таблица 10

Содержание компонентов Pb-Sb-Sn сплавов в жидкой и газовой фазах

T, K	P, Pa	x_{Pb}	x_{Sb}	x_{Sn}	y_{Sb}	y_{Pb}	y_{Sn}
298	101330	0,15	0,70	0,15	—	—	—
1045,6	133	0,1499	0,0001	~0,15	0,9999	$9,7 \cdot 10^{-5}$	$3,8 \cdot 10^{-8}$
900,7	13,3	> 0,1499				$3,1 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-9}$
791,1	1,33					$0,98 \cdot 10^{-5}$	$6,5 \cdot 10^{-11}$
298	101330	0,10	0,50	0,40	—	—	—
1070,7	133	0,0999	0,0001	~0,40	0,9999	$1,07 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-7}$
919,2	13,3	> 0,0999				$3,4 \cdot 10^{-5}$	$9,3 \cdot 10^{-9}$
805,4	1,33					$1,1 \cdot 10^{-5}$	$3,9 \cdot 10^{-10}$

T, K	P, Па	x_{Pb}	x_{Sb}	x_{Sn}	y_{Sb}	y_{Pb}	y_{Sn}
298	101330	0,05	0,30	0,65	–	–	–
1111,5	133	0,0499	0,0001	~0,65	0,9999	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$
949,2	13,3	> 0,0499				$3,7 \cdot 10^{-5}$	$5,2 \cdot 10^{-8}$
828,3	1,33					$1,2 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-9}$
298	101330	0,1250	0,125	0,75	–	–	–
1188,8	133	0,1240	0,0010	~0,75	0,9990	$1,05 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$
1005	13,3	0,1247	0,0003		0,9997	$3,4 \cdot 10^{-4}$	$4,8 \cdot 10^{-7}$
787.1	1,33	0,1249	0,0001		0,9999	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-8}$

Максимальные и средние абсолютные отклонения температуры равновесия и мольной доли компонентов сплава Pb-Sb-Sn в газовой фазе приведены в табл. 11, из которой следует, что уравнение Вильсона можно использовать для расчета данных *VLE* трехкомпонентной системы с приемлемыми отклонениями, возникающими из-за массных потерь в ходе экспериментов и отличия экспериментальных условий от идеального состояния равновесия. Кроме того, принятые при расчетах упрощения также приносят некоторые неточности.

Таблица 11

Отклонения температур равновесия и мольной доли компонентов в возгонах для Pb-Sb-Sn системы

Максимальное отклонение			
$\Delta_{\max} T, K$	$\Delta_{\max} y_{Sb}$	$\Delta_{\max} y_{Pb}$	$\Delta_{\max} y_{Sn}$
63	0,0214	< 0,001	< 0,0001
Среднее отклонение			
$\delta T, K$	δy_{Sb}	δy_{Pb}	δy_{Sn}
41	0,0102	< 0,001	< 0,0001

$$\delta T = \left[\frac{1}{n} \sum_1^n (T_i^{exp} - T_i^{cal})^2 \right]^{0,5},$$

$$\delta y = \left[\frac{1}{n} \sum_1^n (y_i^{exp} - y_i^{cal})^2 \right]^{0,5},$$

где n – число измерений; T – температура системы.

Заключение

При расчете равновесных состояний «газ – жидкость» *VLE* (*vapor liquid equilibrium*), включая зависимости состава фаз от температуры ($T-x$) при заданном давлении для бинарных сплавов Pb-Sb и Sn-Sb при вакуумной перегонке на основе модели *MIVM* (*molecular interaction volume model*), а также при прогнозировании параметров тройного сплава Pb-Sb-Sn на основе уравнения Вильсона, показана возможность последовательного селективного выделения в состав возгонов сурьмы из тройного сплава Pb-Sb-Sn, свинца из бинарного сплава Pb-Sn и обогащения остатка (жидкой фазы) оловом. При расчете параметров тройного сплава по уравнению Вильсона достаточно использовать показатели, полученные для бинарных систем. Приемлемое соответствие фазовой *VLE* диаграммы данным эксперимента показывает, что использованный метод расчета является надежным способом прогнозирования условий разделения компонентов исходного сплава и состава получаемых продуктов при вакуумной дистилляции, что обеспечивает эффективный и удобный способ управления процессом.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Berman A.* Total Pressure Measurements in Vacuum Technology. – New York: Academic Press. – 1985. – 380 p.
2. *Winkler O., Bakish R.* Vacuum metallurgy. – Amsterdam: Elsevier. – 1971. – 237 p.
3. *Jia G.-b., Yang B., Liu D.-c.* Deeply removing lead from Pb-Sn alloy with vacuum distillation // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2013. V. 23. Iss. 6. – P. 1822–1831.
4. *Wang A., Li Y., Yang B., Xu B., Kong L., Liu D.* Process optimization for vacuum distillation of Sn-Sb alloy by response surface methodology // Vacuum. – 2014. V. 109. – P. 127–134.
5. *Dai Y.N.* Vacuum metallurgy of nonferrous metals. – Beijing: Metallurgical Industry Press. – 2009. – 72 p.
6. *Yang B., Kong L.-x., Xu B.-q., Liu D.-c., Dai Y.-n.* Recycling of metals from waste Sn-based alloys by vacuum separation // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2015. V. 25. Iss. 4. – P. 1315–1324.
7. *Liu D.C., Yang B., Wang F., Yu Q.C., Wang L., Dai Y.N.* Research on the Removal of Impurities from Crude Nickel by Vacuum Distillation // Physics Procedia. – 2012. V. 32. – P. 363–371.
8. *Dai Y.N., Yang B.* Non-ferrous Metals and Vacuum Metallurgy. – Beijing: Metallurgical Industry Press. – 2000. – 40 p.
9. *Jiang W.L., Zhang C., Xu N., Yang B., Xu B.Q., Liu D.C., Yang H.W.* Experimental investigation and modelling of phase equilibria for the Ag–Cu–Pb system in vacuum distillation // Fluid Phase Equilibria. – 2016. V. 417. – P. 19–24.
10. *Smith J.M., Ness H.C. Van, Abbott M.M.* Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, sixth ed. – New York: McGraw-Hill. – 2001. – 749 p.
11. *Orbey H., Sandler S.I.* Modeling Vapor-liquid Equilibria: Cubic Equations of State and Their Mixing Rules. – Cambridge University Press. – 1998. – 225 p.
12. *Theodore L., Ricci F., Vanvliet T.* Thermodynamics for the Practicing Engineer. XVIII. – Hoboken: John Wiley & Sons. – 2009. – 414 p.
13. *Wilson G.M.* Vapor-liquid equilibrium. XI. A new expression for the excess free energy of mixing // J. Am. Chem. Soc. – 1964. V. 86. – P. 127–130.
14. *Tao D.P.* A new model of thermodynamics of liquid mixtures and its application to liquid alloys // Thermochim. Acta. – 2000. V. 363. – P. 105–113.
15. *Poizeau S., Kim H.J., Newhouse J.M., Spatocco B.L., Sadoway D.R.* Determination and modeling of the thermodynamic properties of liquid calcium–antimony alloys // Electrochim. Acta. – 2012. V. 76. – P. 8–15.
16. *Newhouse J.M., Poizeau S., Kim H., Spatocco B.L., Sadoway D.R.* Thermodynamic properties of calcium–magnesium alloys determined by emf measurements // Electrochim. Acta. – 2013. V. 91. – P. 293–301.
17. *Miyazaki N., Adachi N., Todaka Y., Miyazaki H., Nishino Y.* Thermoelectric property of bulk CaMgSi intermetallic compound // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. V. 691. – P. 914–918.
18. *Cahn R.W., Haasen P., Kramer E.J.* Materials Science and Technology. V. 1. Structure of Solids / Ed. V. Gerold. – VCH, Weinheim. – 1993. – 621 p.
19. *Hultgren R., Desai P.D., Hawkins D.T., Geiser M., Kelley K.K.* Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys. – ASM. Metals Park. OH. – 1973. – 847 p.
20. *Dai Y., Yang B.* Vacuum Metallurgy for Non-Ferrous Metals and Materials – Metallurgical industry Press, Beijing. – 2000 (in Chinese). – 124 p.
21. *Yang H.W., Yang B., Xu B.Q., Liu D.C., Tao D.P.* Application of molecular interaction volume model in vacuum distillation of Pb-based alloys // Vacuum. – 2012. V. 86. Iss. 9. – P. 1296–1299.
22. *Predel B., Madelung O.* Landolt-bornstein. Group IV: Physical Chemistry. Vol. 12 – Berlin-Heidelberg-New York: Springer. – 2006. – 322 p.
23. *Dinsdale A.T., Watson A., Kroupa A., Vrestal J., Zemanova A., Vizdal J.* Lead-Free Solders: Atlas of phase diagrams for lead-free soldering. COST 531 – European Science Foundation. – 2008. – 277 p.
24. *Seith W., Johnen H.* State diagram of the system Pb-Zn // Z. Elektrochem. – 1952. V. 56. – P. 140–143.
25. *Nan C.B., Xiong H., Xu B.-q., Yang B., Liu D.C., Yang H.W.* Measurement and modeling of phase equilibria for Sb-Sn and Bi-Sb-Sn alloys in vacuum distillation // Fluid Phase Equilibria. – 2017. V. 442. – P. 62–67.

26. Zhao J.Y., Yang H.W., Nan C.B., Yang B., Liu D.C., Xu B.-q. Kinetics of Pb evaporation from Pb-Sn liquid alloy in vacuum distillation // *Vacuum*. – 2017. V. 141. – P. 10–14.
27. Kong L.-x., Xu J., Xu B.-q., Xu S., Yang B. Vapor-liquid phase equilibria of binary tin-antimony system in vacuum distillation: Experimental investigation and calculation // *Fluid Phase Equilibria*. – 2016. V. 415. – P. 176–183.
28. Nan C.B., Yang H.W., Yang B., Liu D., Xiong H. Experimental and modeling vapor-liquid equilibria: Separation of Bi from Sn by vacuum distillation // *Vacuum*. – 2017. V. 135. – P. 109–114.
29. Song B., Xu N., Jiang W., Yang B., Chen X. Study on azeotropic point of Pb-Sb alloys by ab-initio molecular dynamic simulation and vacuum distillation // *Vacuum*. – 2016. V. 125. – P. 209–214.
30. Zhang C., Jiang W.L., Yang B., Liu D.C., Xu B.Q., Yang H.W. Experimental investigation and calculation of vapor-liquid equilibria for Cu-Pb binary alloy in vacuum distillation // *Fluid Phase Equilibria*. – 2015. V. 405. – P. 68–72.

Статья поступила в редакцию 13 июля 2017 г.

PHASE EQUILIBRIUM FOR Pb-Sb-Sn ALLOY DURING VACUUM DISTILLATION

A.A. Korolev, S.A. Krayukhin, G.I. Maltsev

Joint stock company "Uralelectromed",
1, Uspensky av., Verkhnyaya Pyshma, Sverdlovsk Region, 624091, Russian Federation

Abstract. *In the temperature range 823-1073 K for Sn-Sb and Pb-Sb alloys the calculated steam pressure (Pa) for Sb ($3.95-273.66$), Pb ($2.63 \cdot 10^{-4}-14.86 \cdot 10^{-2}$) and Sn ($3.32 \cdot 10^{-9}-8.12 \cdot 10^{-5}$). High values of the ratio $(p^*_{Sb} / p^*_{Pb}) \cdot 10^3 = 15.04-1.83$ and $p^*_{Sb} / p^*_{Sn} = 1.19 \cdot 10^9-3.37 \cdot 10^6$ create a theoretical background for sequential selective separation of these metals by vacuum distillation, when the antimony, and then the lead is enriched in the gas phase, and tin – liquid. Phase diagrams for VLE (vapor liquid equilibrium), can be used the lever rule (rule lines) to help predict quantities of substances, residues and sublimates at a predetermined temperature. When calculating the parameters of the ternary alloy according to the equation of Wilson is enough to use the parameters obtained for binary systems. Equity is defined the free Gibbs energy, kJ/mol ($-_A G_{Pb/Sb/Sn} = 13.8-42.6/2.6-15.1/2.1-26.4$), enthalpy, J/mol [$\pm_A H_{Pb/Sb/Sn} = (1.3-70.2)/(1.56-107.1)/(2.8-48.5)$] and entropy, J/Kmol ($_A S_{Pb/Sb/Sn} = 15.8-25.0/3.0-17.4/2.4-15.8$) for components in the Pb-Sb-Sn melts. Increasing the share of metals in the initial alloy of the magnitude of the Gibbs free energy decrease. Negative and positive values of enthalpy indicate the exothermic and endothermic nature of the processes in the melt by distillation of the components. Shown satisfactory correspondence between calculated and experimental values of thermodynamic parameters: average relative deviation of 1.9 % ; the standard deviation of 0.1 kJ/mol.*

Keywords: *gas, liquid, equilibrium, diagram, model, vacuum, alloy, temperature, distilling, lead, antimony and tin, separation, the mole fraction, the Gibbs free energy.*

Alexey A. Korolev, Chief engineer.
Sergey A. Krayukhin (Ph.D.(Techn.)), Head of Research centre (RC).
Gennady I. Maltsev (Dr.Sc. (Techn.)), Chief specialist of the RC.

УДК 549.08; 622.276.5:550.064.45

ИЗМЕРЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОНКОЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ МИНЕРАЛОВ

А.В. Песков¹, Е.Ю. Тарасова²

¹ Самарский государственный технический университет
Россия, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244

² Самарский филиал Физического института им. П.Н. Лебедева РАН
Россия, 443011, г. Самара, ул. Ново-Садовая, 221

***Аннотация.** Приведены результаты расчетов размеров областей когерентного рассеяния и величин микроискажений методом аппроксимации для ряда минералов. Показано сопоставление двух методов анализа микроструктуры – экспрессного метода по полуширине профилей, аппроксимированных функцией Фойгта, и анализа формы профиля дифракционных линий с учетом асимметрии аппаратных искажений и физического профиля. Экспериментально обоснован выбор аналитических линий исследуемого минерала и стандарта для повышения точности определений. Методика определения параметров дефектности минералов апробирована в условиях работы аппаратуры с заданной экспрессностью и точностью.*

***Ключевые слова:** область когерентного рассеяния, микроискажения, профиль дифракционной линии, рентгеновский метод аппроксимации, минеральная фаза, дифрактограмма, физические уширения, генезис.*

Введение

Структурный типоморфизм – направление рентгенографии, в задачу которого входит выявление особенностей кристаллического строения минералов, обусловленного условиями их формирования и последующей эволюции. Различные аспекты типоморфизма рассматривались Ферсманом А.Е., Чухровым Ф.В., Юшкиным Н.П. В исследованиях типоморфизма минералов предполагается детальное изучение их физических свойств, отражающих физико-химические параметры минералогенеза: термодинамические условия, химизм и микрохимизм растворов и расплавов и т. д. В работе [2] указывается, что к первичным типоморфным признакам следует относить химический состав и различные дефекты кристаллов: дислокации, дефекты роста и другое. В [1] показано, что в качестве типоморфных признаков для разграничения гипергенных и гидротермальных месторождений целесообразно использовать величину областей когерентного рассеяния минералов группы каолинита, определяемую методами рентгеноструктурного анализа. В работе [3] по результатам многих исследований (Франк-Каменецкий, Лебедева, Герасимов, 1966; Бардоши, 1968) показано, что при проведении количественного анализа коэффициент пропорциональности для расчетов содержаний минералов зависит от степени изоморфных замещений, дефектности, формы и размера зерен и ориентации частиц. В [4] выявлено, что размеры

Александр Владимирович Песков (к.г.-м.н., доц.), доцент кафедры «Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений».

Екатерина Юрьевна Тарасова, научный сотрудник

областей когерентного рассеяния кварца в кирпичной глине зависят от температуры обжига и фракционного состава. Таким образом, изучение параметров дефектности природных минералов является актуальным для решения генетических и технологических задач.

Физические свойства материалов определяются их микроструктурой и особенно сильно зависят от несовершенств строения. Дефекты подразделяют на точечные (вакансии, атомы внедрения и замещения), линейные (дислокации, двойники, дефекты упаковки слоев) и объемные (границы зерен, выделения, включения). Наиболее полную информацию о микроструктуре кристаллических материалов дает рентгеноструктурный анализ [7]. Первым шагом в исследовании микроструктуры является определение размеров областей когерентного рассеяния и микроискажений. Области когерентного рассеяния – это области кристалла с периодическим расположением атомов, отделенные друг от друга границами зерен или/и дислокационными стенками. Микроискажения вызваны точечными и линейными дефектами кристаллов, и величина среднеквадратичных микроискажений является общей характеристикой дефектности кристалла.

Теория эксперимента

Для определения размеров ОКР и величин микроискажений существует ряд рентгеновских методов, которые можно разделить на две большие группы – методы с расчетами по ширине дифракционных пиков [8] и методы анализа формы профиля дифракционных линий [9]. В любых методах используют аппроксимацию экспериментальных пиков аналитическими функциями (Коши, Гаусса, Пирсона VII, Фойгта и псевдо-Фойгта) и анализируют параметры этих аналитических функций.

В данной работе проводится сопоставление двух методов анализа микроструктуры – экспрессного рентгенодифракционного метода [5] по полуширине профилей, аппроксимированных функцией Фойта, и анализа формы профиля дифракционных линий [6] с учетом асимметрии аппаратных искажений и физического профиля.

Профиль дифракционной линии – угловое распределение интенсивности исследуемого образца $h(\Theta)$ – является сверткой функций физического $f(2\Theta)$ и геометрического $g(2\Theta)$ профилей:

$$h(2\Theta) = \int f(y)g(2\Theta - y)dy. \quad (1)$$

Функция Фойгта, используемая в экспресс-анализе, является сверткой функции Коши и Гаусса. Результирующий профиль рентгеновской линии описывается функцией Фойгта с интегральной шириной B и ее Коши B_K и гауссовой B_G составляющих. Значения B_K и B_G с ошибкой менее 1 % можно определить измеряя B и высоту линии на половине высоты $B_{0,5}$, используя уравнение Лангфорда [5]:

$$\frac{B_K}{B} = 2,0207 - 0,4803 \frac{B_{0,5}}{B} - \left(\frac{B_{0,5}}{B} \right)^2; \quad (2)$$

$$\frac{B_G}{B} = 0,642 + 1,4187 \sqrt{\left(\frac{B_{0,5}}{B} - \frac{2}{\pi} \right)^2 - \frac{2,2043 B_{0,5}}{B}} + 1,8706 \left(\frac{B_{0,5}}{B} \right)^2.$$

Для первого и второго порядков отражений находятся Коши и гауссовы уширения по приближенным зависимостям:

$$B_{\kappa} = (10,2652I_{1,5} - 0,4803 - \frac{0,3495}{I_{1,5}})B_{0,5}; \quad (3)$$

$$B_2 = (3,2614I_{1,5} + \sqrt{(10,2246I_{1,5}(1 - 3,25I_{1,5})) - 2,2002} + \frac{0,3682}{I_{1,5}})B_{0,5},$$

где $I_{1,5}$ – относительная интенсивность профиля в точках, разделенных интервалом $1,5B_{0,5}$.

Далее находятся B_{Γ} и B_{κ} по зависимостям и определенной относительной интенсивности профиля I_2 в точках, разделенных интервалом $2B_{0,5}$:

$$B_{\kappa} = \left(1,2056 + 7,44I_2 - \frac{1,7756}{0,8343 + 3,6824I_2} \right) B_{0,5};$$

$$B_2 = \sqrt{[(0,8343 + 3,6824I_2)B_{0,5} - B_{\kappa}] * \left[(0,8343 + 3,6824I_2)B_{0,5} - \frac{1}{3}B_{\kappa} \right]}. \quad (4)$$

Относительные ошибки по формулам 3 и 4 не превышают 3 %.

Определяются физические уширения по Коши и Гауссу β_{κ} и β_{Γ} :

$$\beta_{\kappa 1} = B_{\kappa 1} - b_{\kappa 1}; \quad (5)$$

$$\beta_{\Gamma 1} = \sqrt{B_{\Gamma 1}^2 - b_{\Gamma 1}^2}.$$

Размер ОКР по Коши, Гауссу и общий D_{κ} , D_{Γ} , D :

$$D_{\kappa} = 3\lambda / (4\beta_{\kappa 1} \cos \Theta_1 - \beta_{\kappa 2} \cos \Theta_2); \quad (6)$$

$$D_{\Gamma} = \lambda \sqrt{3(4\beta_{\Gamma 1}^2 \cos^2 \Theta_1 - \beta_{\Gamma 2}^2 \cos^2 \Theta_2)};$$

$$D = 4D_{\kappa}D_{\Gamma} / (2D_{\Gamma} + (D_{\Gamma}^2 + 9D_{\kappa}^2)^{0,5}). \quad (7)$$

Микроискажения находятся:

$$\sqrt{\varepsilon_L^2} = \sqrt{\varepsilon_{\kappa}^2 (d_1/L) + \varepsilon_{\Gamma}^2}, \quad (8)$$

где $L \geq \frac{\lambda}{2 \sin \theta_1}$, ε_{κ}^2 и ε_{Γ}^2 – среднеквадратичные микроискажения, отвечающие

за неоднородную и однородную составляющие распределения ε_L^2 .

При анализе профиля дифракционная линия аппроксимируется асимметричной функцией псевдо-Фойгта – суммой функций Лоренца и Гаусса. Справа и слева от максимума полуширины функций разные, доли функций Лоренца в сумме разные, но полуширины функций Лоренца и Гаусса для левой и правой частей одинаковы. Асимметричная функция псевдо-Фойгта $Spr(2\Theta)$ имеет вид [6]

$$Spr(2\Theta) = I_0 \left[\frac{\eta_L}{1 + \left(\frac{2\Theta - 2\Theta_0}{W_L} \right)^2} + (1 - \eta_L) \exp \left(- \ln 2 \left(\frac{2\Theta - 2\Theta_0}{W_L} \right)^2 \right) \right]; \quad (9)$$

$$Spv(2\Theta) = I_0 \left[\frac{\eta_R}{1 + \left(\frac{2\Theta - 2\Theta_0}{W_R} \right)^2} + (1 - \eta_R) \exp \left(- \ln 2 \left(\frac{2\Theta - 2\Theta_0}{W_R} \right)^2 \right) \right],$$

где $2\Theta_i$ – текущее значение угла дифракции;
 2Θ – значение угла центра линии;
 I_0 – интенсивность;
 ω_L – полуширина левой ветви линии;
 ω_R – полуширина правой ветви линии;
 η_L – доля Лоренца слева;
 η_R – доля Лоренца справа.

Измерения и результаты анализа

Задачей настоящих исследований являлось установить с помощью двух рентгеновских методов параметры дефектности для ряда породообразующих минералов. В качестве исследуемых минералов выбраны кварц, кальцит и минерал солеотложения в нефтяных скважинах – гипс. Минералы кальцита представлены разновидностями: исландский шпат, мел и образец карбонатной породы керна из нефтеносной скважины площади Солнечная. Из группы кварца изучался минерал халцедон Самарской области. В качестве эталонов использовались монокристаллы гипса, кальцита и кварца. Исследования проводились на рентгеновских дифрактометрах при скорости сканирования образца 0,1 гр/мин и щели перед счетчиком 0,1 мм.

В табл. 1, 2 приведены результаты расчетов ОКР и микроискажений экспрессным методом. Предварительно профиль линий исправлялся на дублетность по методу Речингера, что вносит определенную погрешность в результаты. Погрешность определяемых параметров, вероятно, больше связана с измерением интенсивности в точках, разделенных интервалом в $2B_{0,5}$ и находящихся в участке больших флуктуаций интенсивности вблизи у линии фона. В табл. 3, 4 показаны результаты расчета параметров дефектности кальцита мела по зависимостям, приведенным в [5], после предварительной обработки профиля методом мнк и исправления на дублетность. Полученные данные в табл. 1 и 2 рассматривались по показателям $1 \leq \frac{\beta_{k2} \cos \theta_2}{\beta_{k1} \cos \theta_1} \leq 4$ и $1 \leq \frac{\beta_{r2} \cos \theta_2}{\beta_{r1} \cos \theta_1} \leq 2$. Эти показатели демонстрируют преимущественное влияние блочности и микроискажений на уширения линий.

Таблица 1

Параметры рентгеновских пиков для расчетов экспрессным методом*

Минерал	hkl	$B_{0,5}$, гр	$I_{1,5}$	I_2	$B_{кр}$, гр	$B_{гр}$, гр
Мел	104	0,131	0,245	0,110	0,0788	0,107
	208	0,21	0,22	0,100	0,099	0,195
Халцедон	101	0,220	0,270	0,166	0,243	0,123
	202	0,309	0,280	0,175	0,379	0,148

* $B_{0,5}$ – полуширина линии на половине высоты;

$B_{кр}$ – средняя полуширина линии составляющей Коши;

$V_{гр}$ – средняя полуширина линии гауссовой составляющей.

Таблица 2

Результаты расчетов ОКР и микроискажений экспрессным методом*

Минерал	hkl	β_k , гр	β_r , гр	$\frac{\beta_{208k}\cos\Theta_2}{\beta_{104k}\cos\Theta_1}$	$\frac{\beta_{208r}\cos\Theta_2}{\beta_{104r}\cos\Theta_1}$	D, н м	ε
Мел	104	0,071	0,066	0,715	1,729	104	0,00069
	208	0,081	0,183				
Халцедон	101	0,242	0,086	1,156	1,35	51,8	0,00584
	202	0,321	0,135				

* β_k и β_r – физические уширения по Коши и Гауссу;

D – размер бкр;

ε – величина микроискажений.

Таблица 3

Параметры рентгеновских пиков для расчетов экспрессным методом после обработки профиля методом мнк

Минерал	hkl	$V_{0,5}$, гр	$I_{1,5}$	I_2	$V_{кр}$, гр	$V_{гр}$, гр
Мел	104	0,129	0,246	0,1	0,070	0,109
	208	0,276	0,25	0,11	0,18	0,221
Монокристалл кальцита	104	0,072	0,22	0,08	0,015	0,070
	208	0,094	0,26	0,14	0,08	0,064

Таблица 4

Результаты расчетов ОКР и микроискажений экспрессным методом после обработки профиля методом мнк*

Минерал	hkl	β_k , гр	β_r , гр	$\frac{\beta_{k2}\cos\Theta_2}{\beta_{k1}\cos\Theta_1}$	$\frac{\beta_{r2}\cos\Theta_2}{\beta_{r1}\cos\Theta_1}$	D, нм	ε
Мел	104	0,056	0,082	1,04	1,6	152	0,0025
	208	0,093	0,212				

Для кальцита мела (см. табл. 2, 4) $\frac{\beta_{k2}\cos\Theta_2}{\beta_{k1}\cos\Theta_1}$ без предварительной обработки программой соответствует 0,71, и это меньше допустимого предела 1, а после расчета с применением метода мнк это значение несколько больше единицы. Это может служить аргументом для применения программы обработки профиля.

Полученные размеры ОКР кальцита (табл. 1 и табл. 3) показали близкие значения – 104 и 110 нм. Для халцедона размеры ОКР по данным обоих методов отличаются от средней величины на 33 % относительных, что указывает на приемлемость полученных результатов. Кальцит исландского шпата обладает большими значениями размеров ОКР и меньшими микроискажениями (по пикам 104), чем кальцит мела и породы, как разность, образовавшаяся в глубинных условиях при более стабильных условиях минералообразования (табл. 5). Гипс солеотложения характеризуется небольшими размерами ОКР, вероятно, в связи с тем, что образовался в межколонном пространстве скважины из раствора по-

путно добываемой воды с многокомпонентным солевым составом и большой скоростью кристаллизации, что обусловило дефектность минерала.

Таблица 5

Результаты расчетов ОКР и микроскажений с учетом асимметрии линий по [6]

Минерал	hkl	$\omega_{\text{л}}$	$\omega_{\text{п}}$	$\eta_{\text{л}}$	$\eta_{\text{п}}$	D, нм	ϵ
Кальцит (мел)	104	0,076	0,058	0,18	0,33	110	0,0018
	3.0.12	0,117	0,151	0,3	0,41	64	0,0010
Халцедон	101	0,14	0,08	0,4	0,74	27,8	0,0045
	202	0,17	0,129	0,26	0,95	22,9	0,0027
Кальцит (исландский шпат)	104	0,04	0,0362	0,12	0,2	631	0,00023
	208	0,0474	0,039	0,48	0,91	259	0,00016
Гипс (солеотложение)	040	0,042	0,027	0,99	1	53,9	0,0009
	080	0,083	0,087	1	1	29,0	0,00172
Кальцит (порода)	104	0,045	0,047	1	0,85	45,7	0,00121

Заключение

Таким образом, проведены определения параметров дефектности структуры для минералов пород по методу, учитывающему асимметричность рентгеновских линий, и экспрессному методу для основных минералов пород-коллекторов нефти и газа, механических примесей и солеотложений.

Метод определения параметров дефектности с учетом асимметрии линий, апробированный в данной работе, может быть применен в исследованиях других порошковых материалов для решения технологических задач.

Вероятно, возможно в благоприятных случаях проводить дифференциацию однотипных по химическому составу минералов пород разного генезиса исходя из параметров дефектности.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Иванова М.Ю., Короткова Г.А., Кравцова И.Ю., Сидоренко Г.А., Складнева В.М.* Исследование минералов группы каолинита комплексом кристаллохимических методов // Исследование структурного состояния и состава минеральных веществ комплексом кристаллохимических методов: Сборник научных трудов. – М.: ВИМС, 1987. – 92 с.
2. *Годовиков А.А.* Введение в минералогию. – Новосибирск: Наука, 1973. – 232 с.
3. *Утсал Р.К.* О технике и методике исследования глинистых минералов рентгеновскими методами // Ученые записки Тартутского гос. университета. – 1971. – Вып. 286. – С. 3–51.
4. *Лазарев Д.А., Каныгина О.Н.* Об определении размеров областей когерентного рассеяния кристаллов кварца в глинистых системах // Вестник ОГУ. – 2012. – № 4.
5. *Селиванов В.Н., Смыслов Е.Ф.* Экспрессные методы рентгеновского анализа распределений кристаллитов и дислокационной структуры деформированных поликристаллитов // Теоретические и практические аспекты методов. Ч. 1 // Материаловедение. – 1998. – № 4. – С. 2–9.
6. *Juan Pantoja-Cortes, Florentino Sanchez-Bajo and Angel L. Ortiz.* A line-broadening analysis model for the microstructural characterization of nanocrystalline materials from asymmetric x-ray diffraction peaks. JOURNAL OF PHYSICS. Matter 24 (2012).
7. *Ungar T., Schafner E., Gubicza J.* Microstructure of Bulk Nanomaterials Determined by X-Ray Line-profile Analysis / Bulk Nanostructured Materials. Edited by M.J. Zehetbauer and Y.T. Zhu. – 2009. – WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., 736 p.

8. Scardi P., Leoni M., Delhez R. Line broadening analysis using integral breadth methods: a critical review // J. Appl. Cryst. (2004). 37, 381–390.
9. Scardi P., Leoni M. Line profile analysis: pattern modelling versus profile fitting // J. Appl. Cryst. (2006). 39, 24–31.

Статья поступила в редакцию 12 января 2018 г.

THE MEASUREMENT OF A THIN CRYSTAL STRUCTURE OF MINERALS

A.V. Peskov, E.Yu. Tarasova

Samara State Technical University
244, Molodogvardeyskaya st., Samara, 443100, Russian Federation

Abstract. *The results of calculations of the sizes of areas of coherent scattering and the values of the microscopic strains of a method of approximation for a number of rock-forming minerals. The comparison of the two methods of analysis of the microstructure – expressive method, the FWHM of the profiles are approximated by Voigt function and analyze the shape of the profile of the diffraction lines taking into account the asymmetry of hardware distortion and physical profile. Experimental justification of the choice of the analytical lines of the investigated mineral and standard to improve the accuracy of the definitions. Method of determination of parameters of defects of the crystalline structure of the minerals tested in the operation of the equipment with the specified Express and precision.*

Keywords: *area of coherent scattering, the strains, the profile of the diffraction lines, the x-ray method approximation, the mineral phase, the diffraction pattern, the physical broadening, Genesis.*

*Alexander V. Peskov (Ph.D (Geologo-Mineralogical)), Associate Professor.
Ekaterina Yu. Tarasova, Research Assistant.*

УДК 621.78:539.4.014.13

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРОСТРАНСТВЕННО-ВРЕМЕННОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ ДЕФОРМАЦИИ ПОЛЗУЧЕСТИ НА РЕЛАКСАЦИЮ ОСТАТОЧНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ В ПОВЕРХНОСТНО УПРОЧНЕННОМ ПОЛОМ ЦИЛИНДРЕ ИЗ СПЛАВА Д16Т***В.П. Радченко, А.Е. Либерман, А.В. Рузов**

Самарский государственный технический университет
Россия, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244
E-mail: radchenko.vp@samgtu.ru

Исследовано слияние стохастической неоднородности деформации ползучести на процесс релаксации остаточных напряжений в поверхностно упрочненном полом цилиндрическом образце из сплава Д16Т при $T = 125^\circ\text{C}$ после пневмодробеструйной обработки в условиях одноосного растяжения. Приведены экспериментальные данные распределения локальной деформации ползучести по пространственной координате с базой около 6 мм при длине рабочей части образца 65 мм. Установлено, что деформации локальных участков в пределах одного образца могут отличаться в 3–4 раза. Предложены стохастические определяющие соотношения реологического деформирования с двумя случайными параметрами, определяющими индивидуальные деформационные свойства локальных участков. Разработана методика идентификации этих параметров.

Выполнено исследование релаксации остаточных напряжений в каждом локальном участке с учетом индивидуальных свойств деформации ползучести при четырех уровнях осевых растягивающих напряжений. Отмечается, что в пределах одного образца скорости релаксации остаточных напряжений вследствие ползучести могут отличаться на различных локальных участках более чем в 2 раза. Даны рекомендации по оценке ресурса упрочненных деталей в условиях ползучести с учетом локальных деформационных свойств по пространственной координате.

Ключевые слова: *полюй цилиндр, поверхностное пластическое упрочнение, ползучесть, стохастическая модель, остаточные напряжения, релаксация, экспериментальные данные.*

Одна из основных проблем механики поверхностно упрочненных деталей связана с разработкой теоретических и экспериментальных методов оценки скорости релаксации остаточных напряжений в условиях высокотемпературной ползучести. Обширная информация по вопросу релаксации остаточных напряжений в зависимости от времени, рабочих нагрузок и температуры представлена в ранних монографиях [1–4], где в основном приведены лишь экспериментальные данные. В более поздних работах, например [5–10], приведены не только новые экспериментальные данные по релаксации остаточных напряжений в элементах

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, проект № 16-01-00249-а.

Владимир Павлович Радченко (д.ф.-м.н., профессор), заведующий кафедрой «Прикладная математика и информатика».

Александр Евгеньевич Либерман, магистрант.

Антон Владимирович Рузов, магистрант.

конструкций вследствие ползучести, но и сделаны первые попытки теоретического описания этого процесса. Систематические же исследования в области разработки теоретических методов расчета кинетики остаточных напряжений в условиях ползучести, базирующиеся на идеях работ [11, 12], выполнены в публикациях [13–16]. Отметим, что во всех отмеченных публикациях использовался детерминированный подход, не учитывающий существенный разброс деформации ползучести по пространственно-временным координатам, достигающий 50–70% не только для разных образцов из одной партии [17–19], но и в пределах одного образца [20]. Очевидно, что неоднородность пространственного распределения деформации ползучести приведет к неоднородной картине релаксации остаточных напряжений в локальных областях упрочненной детали даже при одном и том же виде напряженного состояния, поэтому вопросы надежности упрочненных деталей при длительном температурно силовом нагружении необходимо рассматривать в статистической постановке. Одним из исследований в этом направлении является работа [21], в которой разработан подход для оценки релаксации остаточных напряжений в поверхностно упрочненном полом цилиндра из сплава Д16Т при $T = 125^\circ\text{C}$ при одноосном растяжении в вероятностной постановке. Однако построенные в ней доверительные интервалы в различные временные сечения для компонент тензора остаточных напряжений в условиях ползучести основаны на среднеинтегральной статистической информации по всей рабочей части образца без детализации процесса релаксации остаточных напряжений в локальных областях по длине образца, что и является целью настоящей работы.

1. Анализ экспериментальных данных по распределению деформации ползучести по пространственной координате цилиндрического образца из сплава Д16Т при $T=125^\circ\text{C}$ при осевой нагрузке

Исходной информацией для анализа локальных полей деформации ползучести являлись экспериментальные данные, опубликованные в [10] и представленные в виде соответствующих графиков. В настоящей работе приведем первичную информацию в виде соответствующих таблиц (протоколов испытаний), что позволит более глубоко понять суть проблемы и выполненных далее исследований.

Опишем кратко методику экспериментальных исследований. Исследованию подвергались поверхностно упрочненные полые цилиндрические образцы диаметром 15 мм с отверстием диаметром 5 мм из алюминиевого сплава Д16Т. Длина рабочей части образца составляла 65 мм. Упрочнение осуществлялось пневмодробеструйной обработкой поверхности при нормальной (комнатной) температуре стальными шариками диаметром 1,5–2,5 мм в течение 10 мин при давлении воздуха 0,2 МПа. Затем часть образцов использовалась для определения осредненных остаточных осевых напряжений после процедуры упрочнения методом колец и полосок [8, 22], при этом предполагалось однородное распределение пластической деформации по длине образца. Оставшиеся 4 образца использовались для испытаний на ползучесть при четырех уровнях осевой нагрузки,

соответствующих осевым растягивающим напряжениям $\sigma_z^0 = \frac{F}{\pi(R_2^2 - R_1^2)}$ (F —

растягивающая нагрузка, R_1 и R_2 — внешний и внутренний радиусы цилиндрического образца) величиной 353 МПа (образец № 1), 385 МПа (образец № 2),

406,2 МПа (образец № 3), 420 МПа (образец № 4). Длительность испытаний для образцов № 1–4 составила 100, 162, 166 и 83 час соответственно. Учитывая техническую сложность и длительность испытаний на ползучесть с последующим трудоемким процессом определения остаточных напряжений после температурно-силовой выдержки, исследования распределения локальных деформаций ползучести цилиндрических образцов проводились уже в состоянии упрочнения. Такая схема испытаний обосновывается, во-первых, тем, что упрочненный микрошариками слой достаточно тонкий (100–200 мкм) и он не оказывает влияния на жесткость образца в осевом направлении в целом. Во-вторых, использовалась выдвинутая в [20] гипотеза о том, что пластические деформации и деформации ползучести развиваются независимо друг от друга, поэтому пластические деформации, образованные в тонком упрочненном слое после упрочнения, практически не оказывают влияния на развитие деформаций ползучести в упрочненном растягиваемом цилиндрическом образце.

Для определения закона распределения деформации ползучести по осевой координате на рабочей части упрочненного цилиндра вдоль образующей наносились метки индентором, используя которые замерялись длины участков перед испытаниями и в процессе ползучести через определенные интервалы времени. Для нумерации меток использовались цифры от 1 до 10, а первоначальная длина локальных участков была примерно одинаковой по всей рабочей части образца. Измерение длины локального участка между соседними метками осуществлялось на инструментальном микроскопе УИМ-23 с точностью ± 1 мкм. Схема испытаний была следующей: упрочненный образец сначала прогревался до температуры 125°C , затем прикладывалась осевая нагрузка, которая выдерживалась в течение некоторого времени, потом проводилась силовая и температурная разгрузка, после чего измерялись длины локальных участков после ползучести за этот интервал времени. Далее схема повторялась на каждой ступени температурно-силового нагружения. Подобная схема испытаний не приводит к появлению существенных погрешностей, поскольку сплав Д16Т не имеет обратимой деформации ползучести при полной разгрузке образца. Рабочая часть образцов № 1–3 содержала 9 локальных участков, а образца № 4 — 7 участков. Для каждого локального участка с метками $i, i+1$ деформация ползучести рассчитывалась по

формуле $p_{i-i+1} = \frac{\Delta e_{i-i+1}}{e_{i-i+1}^0}$, где Δe_{i-i+1} и e_{i-i+1}^0 — удлинение и начальная длина (соот-

ветственно) отрезка между метками i и $i+1$. В таблице 1 (в числителе дроби) приведены рассчитанные экспериментальные значения локальной деформации ползучести для всех четырех образцов в определенные значения времени. Анализ данных этой таблицы свидетельствует о существенном различии деформации ползучести на различных участках даже в пределах одного образца. Так для образца № 1 деформация участка p_{8-9} почти в 3 раза меньше деформации на участке p_{2-3} , а для образца № 3 деформация p_{2-3} почти в 4 раза меньше значений p_{9-10} .

2. Стохастическая модель для описания локальной деформации ползучести

Построение стохастической модели ползучести, но применительно к описанию среднеинтегральной деформации для сплава Д16Т при $T = 125^\circ\text{C}$, было вы-

полнено в работе [21], согласно которой уравнения состояния в одноосном случае принимаются в виде:

$$p(t) = v(t) + w(t),$$

$$\dot{v}(t) = \begin{cases} \lambda \left[A_1 \left(\frac{\sigma(t)}{\sigma^*} \right) - v(t) \right], & A_1 \left(\frac{\sigma(t)}{\sigma^*} \right)^n > v(t), \\ 0, & A_1 \left(\frac{\sigma(t)}{\sigma^*} \right)^n \leq v(t), \end{cases} \quad (1)$$

$$\dot{w}(t) = A_2 \left(\frac{\sigma(t)}{\sigma^*} \right)^m,$$

где A_1 и A_2 — случайные величины;

n , m , σ^* , λ — детерминированные величины, значения для которых берутся из соответствующей детерминированной модели.

Здесь $p(t)$ — деформация ползучести, $v(t)$ описывает необратимую деформацию первой стадии, а $w(t)$ — стадию установившейся ползучести. Значения детерминированных параметров приведены в [21] и их величины следующие: $m=11$; $\lambda=0,17$ (1/час); $n=10,787$; $\sigma^*=10$ (МПа). Предполагается, что конкретные значения случайных величин A_1 и A_2 в пределах одного локального участка являются постоянными и определяют индивидуальные деформационные свойства конкретной локальной области. Соотношение (1) можно проинтегрировать при постоянном напряжении:

$$p(t) = A_1 \left(\frac{\sigma}{\sigma^*} \right)^n (1 - e^{-\lambda t}) + A_2 \left(\frac{\sigma}{\sigma^*} \right)^m t. \quad (2)$$

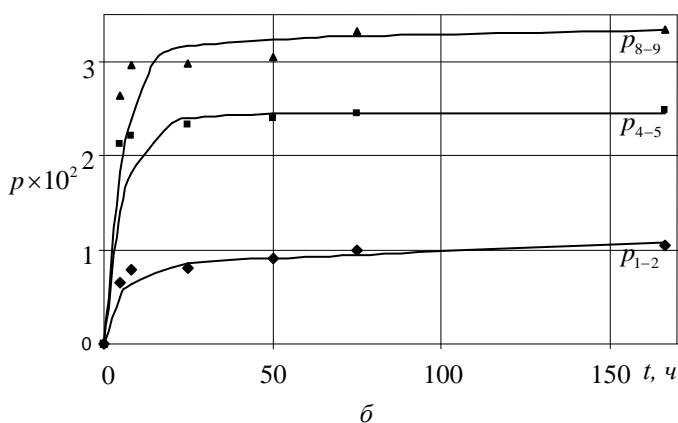
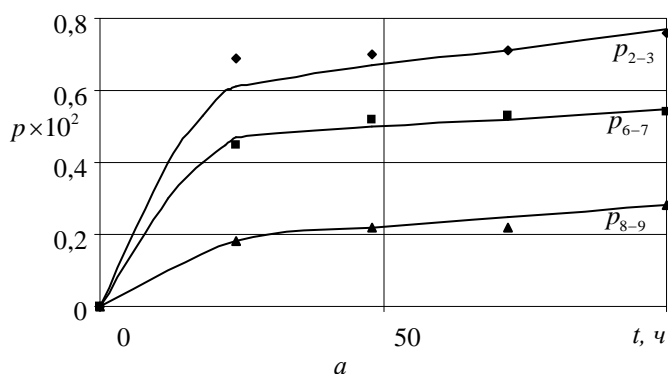
Т а б л и ц а 1

Экспериментальные (числитель дроби) и расчетные по соотношению (2) (знаменатель дроби) значения деформации ползучести участков образцов

№ образца	Время испыт., час	Деформации участков, $\times 10^2$								
		P_{1-2}	P_{2-3}	P_{3-4}	P_{4-5}	P_{5-6}	P_{6-7}	P_{7-8}	P_{8-9}	P_{9-10}
1	0	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$
	24	$\frac{0,51}{0,42}$	$\frac{0,69}{0,61}$	$\frac{0,41}{0,37}$	$\frac{0,71}{0,70}$	$\frac{0,50}{0,47}$	$\frac{0,45}{0,47}$	$\frac{0,55}{0,57}$	$\frac{0,18}{0,18}$	$\frac{0,22}{0,22}$
	48	$\frac{0,54}{0,51}$	$\frac{0,70}{0,67}$	$\frac{0,45}{0,43}$	$\frac{0,80}{0,76}$	$\frac{0,53}{0,53}$	$\frac{0,52}{0,50}$	$\frac{0,64}{0,62}$	$\frac{0,22}{0,22}$	$\frac{0,23}{0,27}$
	72	$\frac{0,58}{0,59}$	$\frac{0,71}{0,71}$	$\frac{0,49}{0,49}$	$\frac{0,82}{0,81}$	$\frac{0,54}{0,58}$	$\frac{0,53}{0,52}$	$\frac{0,67}{0,65}$	$\frac{0,22}{0,25}$	$\frac{0,29}{0,31}$
	100	$\frac{0,68}{0,69}$	$\frac{0,76}{0,77}$	$\frac{0,55}{0,56}$	$\frac{0,84}{0,86}$	$\frac{0,63}{0,65}$	$\frac{0,54}{0,55}$	$\frac{0,68}{0,70}$	$\frac{0,28}{0,28}$	$\frac{0,36}{0,37}$
2	0	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$

№ образца	Время испыт., час	Деформации участков, $\times 10^2$								
		P_{1-2}	P_{2-3}	P_{3-4}	P_{4-5}	P_{5-6}	P_{6-7}	P_{7-8}	P_{8-9}	P_{9-10}
	9	$\frac{1,18}{1,02}$	$\frac{0,95}{0,84}$	$\frac{1,22}{1,25}$	$\frac{0,23}{0,54}$	$\frac{0,96}{0,80}$	$\frac{1,03}{0,81}$	$\frac{1,10}{0,86}$	$\frac{1,03}{0,91}$	$\frac{2,36}{2,65}$
	25	$\frac{1,34}{1,33}$	$\frac{1,07}{1,06}$	$\frac{1,30}{1,70}$	$\frac{0,88}{0,72}$	$\frac{1,01}{1,04}$	$\frac{1,06}{1,06}$	$\frac{1,10}{1,10}$	$\frac{1,34}{1,20}$	$\frac{3,38}{3,38}$
	50	$\frac{1,49}{1,45}$	$\frac{1,12}{1,10}$	$\frac{1,34}{1,95}$	$\frac{0,91}{0,79}$	$\frac{1,08}{1,12}$	$\frac{1,07}{1,14}$	$\frac{1,19}{1,15}$	$\frac{1,35}{1,30}$	$\frac{3,69}{3,51}$
	75	$\frac{1,61}{1,55}$	$\frac{1,14}{1,13}$	$\frac{2,00}{2,19}$	$\frac{0,94}{0,85}$	$\frac{1,34}{1,20}$	$\frac{1,16}{1,21}$	$\frac{1,20}{1,19}$	$\frac{1,43}{1,38}$	$\frac{3,72}{3,59}$
	100	$\frac{1,72}{1,65}$	$\frac{1,17}{1,15}$	$\frac{2,48}{2,43}$	$\frac{0,96}{0,92}$	$\frac{1,35}{1,27}$	$\frac{1,29}{1,27}$	$\frac{1,24}{1,22}$	$\frac{1,52}{1,47}$	$\frac{3,72}{3,67}$
	162	$\frac{1,83}{1,90}$	$\frac{1,19}{1,21}$	$\frac{2,96}{3,01}$	$\frac{0,98}{1,08}$	$\frac{1,36}{1,44}$	$\frac{1,41}{1,44}$	$\frac{1,29}{1,32}$	$\frac{1,62}{1,68}$	$\frac{3,73}{3,86}$
	3	0	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$
5		$\frac{0,66}{0,49}$	$\frac{0,65}{0,43}$	$\frac{0,29}{0,74}$	$\frac{2,12}{1,40}$	$\frac{2,40}{1,61}$	$\frac{2,47}{1,96}$	$\frac{2,77}{1,74}$	$\frac{2,64}{1,84}$	$\frac{2,52}{2,12}$
8		$\frac{0,79}{0,63}$	$\frac{0,87}{0,56}$	$\frac{0,34}{0,97}$	$\frac{2,21}{1,82}$	$\frac{2,45}{2,09}$	$\frac{2,89}{2,55}$	$\frac{2,93}{2,26}$	$\frac{2,96}{2,39}$	$\frac{3,20}{2,75}$
25		$\frac{0,81}{0,86}$	$\frac{0,90}{0,77}$	$\frac{1,42}{1,40}$	$\frac{2,34}{2,41}$	$\frac{2,63}{2,78}$	$\frac{3,27}{3,40}$	$\frac{2,96}{3,01}$	$\frac{2,98}{3,18}$	$\frac{3,48}{3,67}$
50		$\frac{0,91}{0,91}$	$\frac{0,90}{0,83}$	$\frac{1,61}{1,59}$	$\frac{2,40}{2,45}$	$\frac{2,71}{2,84}$	$\frac{3,37}{3,48}$	$\frac{2,96}{3,09}$	$\frac{3,06}{3,25}$	$\frac{3,64}{3,75}$
75		$\frac{0,99}{0,95}$	$\frac{0,93}{0,88}$	$\frac{1,70}{1,78}$	$\frac{2,45}{2,45}$	$\frac{2,78}{2,85}$	$\frac{3,41}{3,52}$	$\frac{2,97}{3,12}$	$\frac{3,32}{3,27}$	$\frac{3,68}{3,79}$
166		$\frac{1,05}{1,08}$	$\frac{1,02}{1,06}$	$\frac{2,35}{2,44}$	$\frac{2,49}{2,45}$	$\frac{2,87}{2,92}$	$\frac{3,46}{3,66}$	$\frac{3,27}{3,22}$	$\frac{3,34}{3,34}$	$\frac{3,75}{3,90}$
4	0	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$		
	2	$\frac{1,64}{0,99}$	$\frac{2,56}{0,94}$	$\frac{2,39}{0,97}$	$\frac{2,53}{1,11}$	$\frac{2,47}{0,89}$	$\frac{2,79}{1,16}$	$\frac{3,06}{1,10}$		
	5	$\frac{2,53}{1,96}$	$\frac{2,60}{1,87}$	$\frac{2,57}{1,93}$	$\frac{2,55}{2,20}$	$\frac{2,69}{1,78}$	$\frac{2,87}{2,32}$	$\frac{3,10}{2,20}$		
	9	$\frac{2,60}{2,70}$	$\frac{3,01}{2,59}$	$\frac{3,28}{2,67}$	$\frac{3,04}{3,01}$	$\frac{2,90}{2,47}$	$\frac{3,88}{3,21}$	$\frac{3,51}{3,03}$		
	12	$\frac{3,28}{3,02}$	$\frac{3,15}{2,90}$	$\frac{3,29}{2,99}$	$\frac{3,14}{3,34}$	$\frac{3,01}{2,76}$	$\frac{3,95}{3,59}$	$\frac{3,71}{3,39}$		
	30	$\frac{3,33}{3,56}$	$\frac{3,25}{3,50}$	$\frac{3,39}{3,60}$	$\frac{3,40}{3,82}$	$\frac{3,15}{3,36}$	$\frac{4,00}{4,36}$	$\frac{3,72}{4,03}$		

№ образца	Время испыт., час	Деформации участков, $\times 10^2$								
		P_{1-2}	P_{2-3}	P_{3-4}	P_{4-5}	P_{5-6}	P_{6-7}	P_{7-8}	P_{8-9}	P_{9-10}
58		$\frac{3,47}{3,78}$	$\frac{3,30}{3,84}$	$\frac{3,43}{3,93}$	$\frac{3,41}{3,84}$	$\frac{3,18}{3,73}$	$\frac{4,02}{4,82}$	$\frac{3,83}{4,33}$		
	83	$\frac{3,51}{3,95}$	$\frac{3,39}{4,12}$	$\frac{3,45}{4,22}$	$\frac{4,01}{3,85}$	$\frac{3,20}{4,05}$	$\frac{4,19}{5,21}$	$\frac{4,01}{4,57}$		



Р и с. 1. Экспериментальные (значки) и расчетные (сплошные линии) значения локальной деформации ползучести для образца № 1 ($\sigma = 353$ МПа) и № 3 ($\sigma = 406,2$ МПа)

Теперь, используя 34 реализации для локальной деформации p_{i-i+1} из таблицы 1, на основании регрессионной модели (2) можно определить значения случайных величин A_1 и A_2 для каждого локального элемента. Решение задачи идентификации параметров A_1 и A_2 на основе метода наименьших квадратов не представляет каких-либо трудностей. В таблице 2 приведены численные значения этих величин для каждого локального участка. Отметим, что в таблице 2 сделана сквозная нумерация по всем 34 реализациям для всех четырех образцов. В таблице 1 в знаменателе дроби приведены теоретические значения деформации ползучести локальных участков, рассчитанные по формуле (2) с данными для значений A_1 и A_2 из таблицы 2. В целом, наблюдается хорошее соответствие экспериментальных и расчетных значений локальной деформации ползучести. В

качестве визуальной демонстрации на рис. 1 приведены по три реализации экспериментальных и теоретических значений (по формуле (2)) локальной деформации ползучести для образцов № 1 (а) и № 3 (б).

Для обобщения одноосной модели (1) на случай сложного напряженного состояния использовалась методология соответствующего перехода в детерминированном варианте теории ползучести, разработанная в [23], в соответствии с которой уравнения состояния принимают следующий вид:

$$\begin{aligned}
 p_{ij}(t) &= v_{ij}(t) + w_{ij}(t), \\
 \dot{w}_{ij}(t) &= \frac{3}{2} A_2 \left(\frac{S(t)}{\sigma^*} \right)^{m-1} \left[\frac{1}{\sigma^*} \left(\sigma_{ij}(t) - \frac{1}{3} \sigma_0(t) \delta_{ij} \right) \right], \sigma_0(t) = \sigma_{11}(t) + \sigma_{22}(t) + \sigma_{33}(t), \\
 \dot{v}_{vv}(t) &= (1 + \mu_*) \beta_{vv}(t) - \mu_* (\beta_{11}(t) + \beta_{22}(t) + \beta_{33}(t)), \\
 \dot{\beta}_{vv}(t) &= \begin{cases} \lambda \left[A_1 \left(\frac{S(t)}{\sigma^*} \right)^{n-1} \frac{\sigma_{vv}(t)}{\sigma^*} - \beta_{vv}(t) \right], & \left[A_1 \left(\frac{S(t)}{\sigma^*} \right)^{n-1} \frac{\sigma_{vv}(t)}{\sigma^*} - \beta_{vv}(t) \right] \sigma_{vv}(t) > 0, \\ 0, & \left[A_1 \left(\frac{S(t)}{\sigma^*} \right)^{n-1} \frac{\sigma_{vv}(t)}{\sigma^*} - \beta_{vv}(t) \right] \sigma_{vv}(t) \leq 0, \end{cases}
 \end{aligned} \tag{3}$$

где p_{ij} — тензор деформации ползучести;

w_{ij} , v_{ij} — тензоры деформаций вязкого течения и вязкопластической (необратимой) компоненты p_{ij} ;

S — интенсивность напряжений;

μ_* — коэффициент Пуассона для компоненты v_{vv} (согласно рекомендации, приведенной в [23], можно использовать $\mu_* = 0,42$);

A_1 , A_2 , n , λ , m , σ^* — параметры, имеющие тот же смысл, что и в модели (1).

Расчет для компоненты v_{ij} ведется в главных осях, так что суммирование по повторяющемуся индексу v в (3) отсутствует.

Т а б л и ц а 2

Численные значения коэффициентов A_1 и A_2 регрессионной модели (2)

№ участка	σ , МПа	$A_1 \cdot 10^{19}$	$A_2 \cdot 10^{22}$
1	353	0,695	3,252
2		1,163	1,768
3		0,632	2,316
4		1,347	1,817
5		0,860	2,056
6		0,906	0,945
7		1,086	1,496
8		0,309	1,203
9		0,370	1,715

№ участка	σ , МПа	$A_1 \cdot 10^{19}$	$A_2 \cdot 10^{22}$
10	385	0,988	1,455
11		0,833	0,347
12		1,169	3,433
13		0,522	0,935
14		0,776	1,029
15		0,791	0,990
16		0,851	0,533
17		0,889	1,246
18		0,264	1,145
19		406,2	0,370
20	0,325		0,390
21	0,545		1,467
22	1,080		0,795
23	1,242		0,136
24	1,510		0,311
25	1,341		0,240
26	1,420		0,160
27	1,635		0,256
28	420		1,041
29		0,985	0,669
30		1,007	0,799
31		1,087	0,699
32		0,935	0,722
33		1,216	0,924
34		1,186	0,320

3. Теоретическое исследование релаксации остаточных напряжений в полом цилиндра в условиях стохастической неоднородности деформации ползучести

Целью дальнейших исследований является исследование влияния неоднородности деформации ползучести на релаксацию остаточных напряжений в локальных зонах поверхностно упрочненного полого образца из сплава Д16Т ($T = 125^\circ\text{C}$). Задача оценки кинетики напряженно-деформированного состояния (НДС) в цилиндрических изделиях в детерминированной постановке рассмотрена в работах [11–14, 16], а в стохастической постановке (но для среднеинтегральной деформации в пределах рабочей части образца) — в работе [21]. Поэтому за основу примем методику, изложенной в этих работах. Задача состоит из двух этапов. На первом выполняется реконструкция напряженно-деформированного состояния после процедуры упрочнения (в дальнейшем предполагается, что поверхность упрочнена процедурой пневмодробеструйной обработки дробью). Следуя указанным работам, учитывая только нормальные компоненты тензоров остаточных напряжений и пластических деформаций, имеем следующую схему расчета:

$$\begin{aligned}
\sigma_r^{\text{res}}(r) &= -\frac{1}{r} \int_{R_1}^r \sigma_\theta^{\text{res}}(z) dz, \\
q_\theta(r) &= \frac{1-2\mu}{E} r^{-\frac{3}{1+\mu}} \int_{R_1}^r z^{\frac{2-\mu}{1+\mu}} [\sigma_r^{\text{res}}(z) + 2\sigma_\theta^{\text{res}}(z)] dz + \\
&\quad + \frac{1}{E} [\mu \sigma_r^{\text{res}}(r) - (1-\mu) \sigma_\theta^{\text{res}}(r)], \\
q_z &= q_\theta, \quad q_r = -2q_\theta, \\
\varepsilon_z^0 &= \frac{2}{R_2^2 - R_1^2} \int_{R_1}^r r \left\{ q_z(r) - \frac{\mu}{E} [\sigma_r^{\text{res}}(r) + \sigma_\theta^{\text{res}}(r)] \right\} dr, \\
\sigma_z^{\text{res}}(r) &= E [\varepsilon_z^0 - q_z(r)] + \mu (\sigma_r^{\text{res}}(r) + \sigma_\theta^{\text{res}}(r)),
\end{aligned} \tag{4}$$

где $\sigma_\theta^{\text{res}}(r)$, $\sigma_r^{\text{res}}(r)$, $\sigma_z^{\text{res}}(r)$ — компоненты тензора остаточных напряжений;
 $q_\theta(r)$, $q_r(r)$, $q_z(r)$ — соответствующие компоненты тензора остаточных пластических деформаций;

$\varepsilon_z^0 = \text{const}$ — осевая компонента тензора полных деформаций после поверхностного пластического упрочнения (в соответствии с гипотезой плоских сечений);

E — модуль Юнга;

μ — коэффициент Пуассона, $R_1 \leq r \leq R_2$.

Из (4) следует, что если экспериментально известна величина $\sigma_\theta^{\text{res}} = \sigma_\theta^{\text{res}}(r)$ (а это основная предпосылка метода), то все остальные величины НДС находятся последовательно из (4). Таким образом, схема (4) основана на известной экспериментальной зависимости $\sigma_\theta^{\text{res}}(r)$, которая может быть определена лишь в области сжатия в тонком упрочненном слое. Поэтому для реализации (4) необходимо экстраполировать зависимость $\sigma_\theta^{\text{res}}(r)$ на всю область интегрирования. В работе [24] предложена следующая экстраполяционная формула:

$$\sigma_\theta^{\text{res}}(r) = \left[\sigma_0 - \sigma_1 \exp \left(-\frac{(R_2 - h^* - r)^2}{b^2} \right) \right] \left(\frac{r - R_1}{l} \right), \tag{5}$$

где параметры σ_0 , σ_1 , h^* и b определяются исходя из условия самоуравновешенности эпюры $\sigma_\theta^{\text{res}}(r)$ и значений функции (5) в характерных точках; $l=1$ в единицах измерения r .

Второй этап состоит в реализации схемы расчета НДС в условиях ползучести, которая также хорошо известна (например, [21]). Изложим схему решения данного этапа. Исходя из гипотезы аддитивности упругой (e_j) пластической (q_j) деформации и деформации ползучести p_j ($j=r, \theta, z$), уравнений равновесия и совместности деформаций задача сводится к интегрированию дифференциального уравнения относительно радиальной компоненты $\sigma_r = \sigma_r(r, t)$ [21]:

$$r^2 \frac{d^2 \sigma_r(r, t)}{dr^2} + 3r \frac{d\sigma_r(r, t)}{dr} = g(r, t) \tag{6}$$

с граничными условиями

$$\sigma_r(r,t)|_{r=R_1} = 0; \quad \sigma_r(r,t)|_{r=R_2} = 0, \quad (7)$$

где

$$g(r,t) = \frac{E}{1-\mu^2} \left[\frac{3}{2} q_r(r) + p_r(r,t) - p_\theta(r,t) - r \left(\frac{dp_\theta(r,t)}{dr} + \mu \frac{dp_z(r,t)}{dr} \right) + \frac{r}{2} (1+\mu) \frac{dq_r(r)}{dr} \right], \quad (8)$$

а время t входит в (6) и (8) параметрически.

С учетом граничных условий (7) решение уравнения (6) записывается следующим образом:

$$\sigma_r(r,t) = \int_{R_1}^r \frac{1}{\xi^3} \left(\int_{R_1}^{\xi} g(\eta,t) \eta d\eta \right) d\xi + \frac{C}{2} \left(\frac{1}{R_1^2} - \frac{1}{r^2} \right), \quad (9)$$

где произвольная константа C определяется из второго граничного условия (7):

$$C = -\frac{R_1^2 R_2^2}{R_2^2 - R_1^2} \int_{R_1}^{R_2} \frac{1}{\xi^3} \left(\int_{R_1}^{\xi} g(\eta,t) \eta d\eta \right) d\xi.$$

Далее последовательно из уравнения равновесия

$$\sigma_\theta(r,t) = \sigma_r(r,t) + \frac{d\sigma_r(r,t)}{dr}$$

определяется величина $\sigma_\theta(r,t)$, затем

$$\varepsilon_z^*(t) = \frac{1}{E} \sigma_{z0} + \frac{2}{R_2^2 - R_1^2} \int_{R_1}^{R_2} \left(q_z(r) + p_z(r,t) - \frac{\mu}{E} (\sigma_r(r,t) + \sigma_\theta(r,t)) \right) r dr,$$

$$\sigma_z(r,t) = \left[\varepsilon_z^* - q_z(r) - p_z(r,t) \right] E + \mu \left[\sigma_r(r,t) + \sigma_\theta(r,t) \right].$$

При реализации изложенной выше методики оценки релаксации остаточных напряжений при ползучести необходимо учитывать, что в начальный момент времени $t = 0 + 0$ значения напряжений определяются равенствами

$$\sigma_r(r,0) = \sigma_r^{\text{res}}(r), \quad \sigma_\theta(r,0) = \sigma_\theta^{\text{res}}(r), \quad \sigma_z(r,0) = \sigma_z^{\text{res}}(r,0) + \sigma_{z0},$$

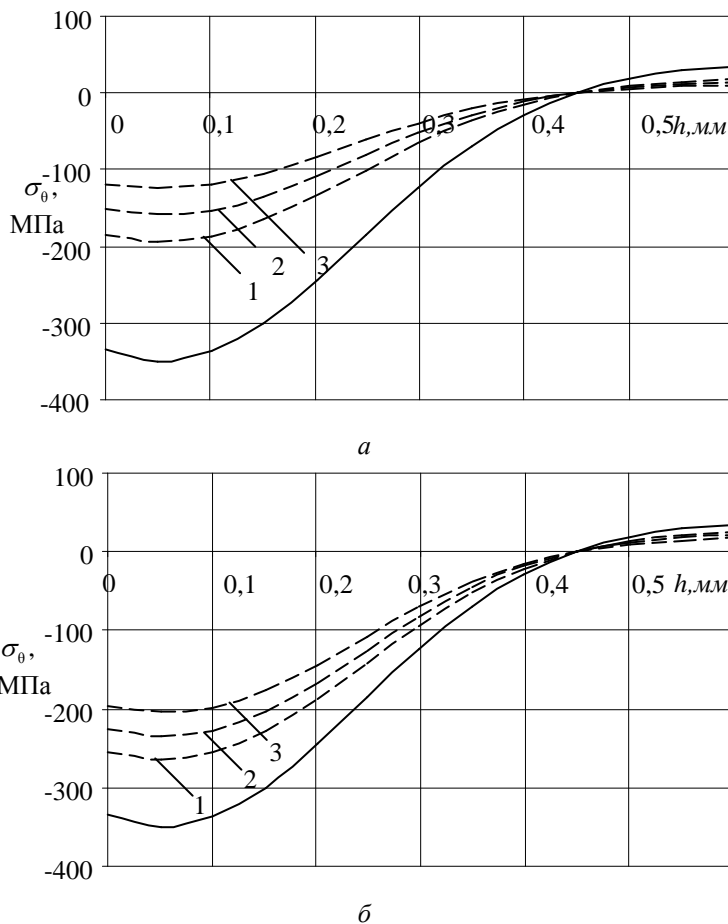
где $\sigma_{z0} = \frac{F(t)}{\pi(R_2^2 - R_1^2)}$ — осевое напряжение, приложенное к образцу, а для де-

формации ползучести имеем $p_i(r,0) = 0$ ($i \equiv r, \theta, z$).

Отметим, что расчет деформации ползучести осуществляется по формулам (3) при $p_{11} = p_\theta$, $p_{22} = p_r$, $p_{33} = p_z$, $p_{ij} = 0$ ($i \neq j$). Аналогичные обозначения приняты и для компонент тензора напряжений.

На основании изложенной методики и разработанного программного обеспечения выполнено исследование процесса релаксации остаточных напряжений в полом упрочненном цилиндре в процессе ползучести в локальных зонах образцов. Для этого расчетная схема реализовывалась для каждого из участков для всех четырех образцов с учетом найденных значений случайных величин A_1 и A_2 (см. таблицу 2) в определяющих соотношениях (3), которые и характеризуют индивидуальные локальные свойства реологической деформации. Каждой паре значений A_1 и A_2 будет соответствовать индивидуальное поле напряжений $\sigma_\theta(r,t)$, $\sigma_z(r,t)$ и $\sigma_r(r,t)$.

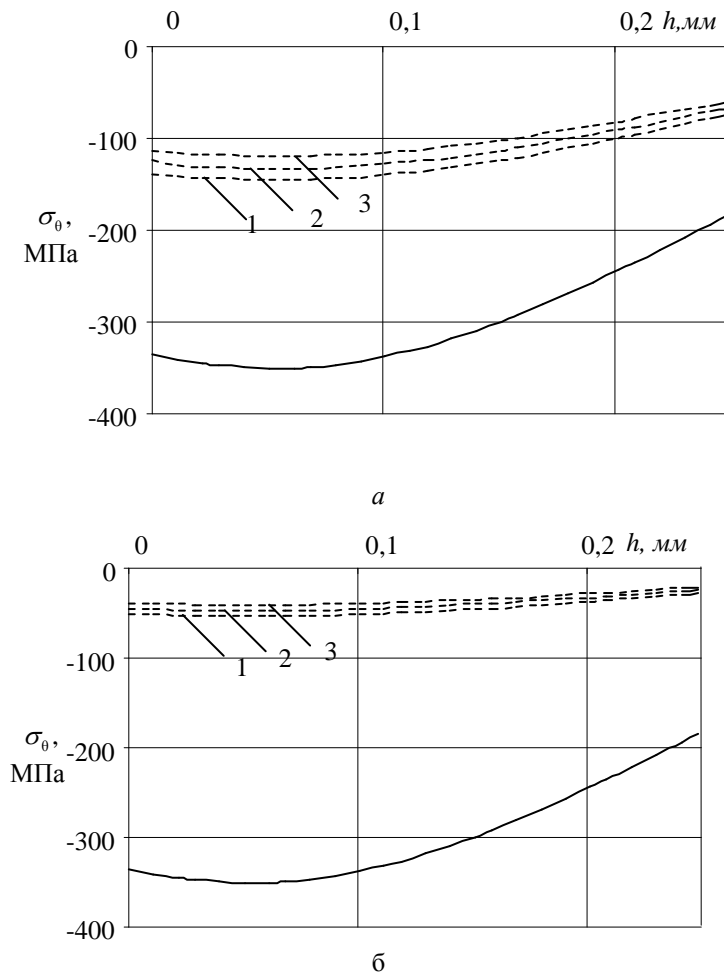
Схемы реконструкции НДС после упрочнения и его релаксации могут быть реализованы только численно. Для этого осуществляется дискретизация как пространственной координаты $R_1 \leq r \leq R_2$, так и времени t с шагом $\Delta t = t_{i+1} - t_i$ ($i = 0, 1, 2, \dots$). В пределах каждого интервала $t \in [t_i, t_{i+1}]$ напряжения полагались постоянными и равными значению при $t = t_i$, а все приращения деформации ползучести за шаг времени $[t_i, t_{i+1}]$ вычислялись решением системы дифференциальных уравнений (3) по методу Эйлера. Все производные от компонент тензоров остаточных пластических деформаций и деформаций ползучести вычислялись стандартным образом через конечные разности, а интегралы — по квадратурным формулам численного интегрирования.



Р и с. 2. Эпюры остаточных напряжений $\sigma_0(r, t)$ для первого (а) и восьмого (б) участков образца № 1 ($\sigma_z^0 = 353$ МПа) после процедуры упрочнения (сплошная линия) при $t = 20$ час (1), $t = 100$ час (2) и $t = 200$ час (3)

Выполнен анализ релаксации остаточных напряжений в локальных зонах в процессе ползучести. Поскольку схема реконструкции НДС после процедуры упрочнения основана на детерминированном подходе, то распределение полей

остаточных напряжений по глубине упрочненного слоя $h = R_2 - r$ будет одинаковым в любой «точке» образца. В частности, на рис. 2 и рис. 3 сплошной линией приведено начальное распределение остаточных напряжений $\sigma_0 = \sigma_0(r)$ после упрочнения, которое определялось экспериментально методом колец и полосок [22]. В качестве примера на этом же рисунке штриховыми линиями показана кинетика остаточного напряжения $\sigma_0 = \sigma_0(r, t)$ в фиксированные моменты времени для первого (деформация ползучести p_{1-2}) и восьмого (деформация ползучести p_{8-9}) участков образца № 1 ($\sigma_z^0 = 353$ МПа), а на рис. 3 аналогичная информация для второго (p_{2-3}) и девятого (p_{9-10}) участков образца № 3 ($\sigma_z^0 = 406,2$ МПа).



Р и с. 3. Эпюры остаточных напряжений $\sigma_0(r, t)$ для второго (а) и девятого (б) участков образца № 3 ($\sigma_z^0 = 406,2$ МПа) после процедуры упрочнения (сплошная линия) при $t = 20$ час (1), $t = 100$ час (2) и $t = 200$ час (3)

Как следует из анализа представленных на рис. 2 и рис. 3 графиков наблюдается крайне неравномерная релаксация остаточных напряжений даже в пределах

160

одного образца, при этом скорость релаксации существенно повышается при увеличении растягивающего осевого напряжения σ_z^0 . Например, сравнение графиков релаксации на рис. 3 свидетельствует, что за время $t = 200$ час остаточное напряжение на втором участке (рис. 3, а) имеет еще значительную величину, а на девятом участке (рис. 3, б) произошла практически их полная релаксация.

Аналогичная картина наблюдалась и для образцов № 2 и № 4 и для других компонент тензора остаточных напряжений. Отметим, что на рис. 2 и 3 приведены остаточные напряжения в фиксированные моменты времени без учета осевой нагрузки σ_z^0 , т. е. в эти моменты времени производилась силовая разгрузка образца.

Заключение. Полученная информация играет важную роль в задачах оценки ресурса поверхностно упрочненных цилиндрических изделий в условиях существенного локального разброса деформации ползучести по параметрическим критериям отказа, когда в качестве «критического» параметра выступает величина какой либо компоненты тензора остаточных напряжений в процессе реологического деформирования. В работе [21] для этой цели построены доверительные интервалы для остаточных напряжений в образцах из сплава Д16Т ($T = 125^\circ\text{C}$) с использованием всех 34 реализаций величин A_1 и A_2 (см. таблицу 2) в любые временные сечения. Но поскольку использовалась фактически процедура усреднения, то часть реализаций, наиболее (или наименее) склонных к деформированию, не попадают в доверительные интервалы. Отсюда следует вывод, что нужно учитывать именно локальные характеристики процесса релаксации остаточных напряжений для более адекватной оценки ресурса упрочненных цилиндрических изделий.

Вторая проблема, связанная с разбросом деформации ползучести, касается экспериментального метода колец и полосок [22] для определения распределения остаточных напряжений по глубине упрочненного слоя. Он дает устойчивые результаты в упругопластической области при реконструкции НДС после упрочнения. Суть метода состоит в том, что из упрочненного полого образца изготавливаются полоски вдоль образующей и втулки (кольца), у которых делается радиальный разрез. Далее электрохимическим травлением снимается по 5–10 мкм упрочненного материала и по эволюции геометрических параметров линейных (для полоски–балки) и угловых (для разрезанной втулки) перемещений по соответствующей методике [22] производится расчет остаточных напряжений σ_θ и σ_z . И если в упругопластической области вследствие малого разброса неупругой деформации (по сравнению с разбросом в условиях ползучести) вдоль пространственной координаты метод [22] дает устойчивые результаты, то в условиях ползучести, когда отдельные кривые реологического деформирования локальных участков отличаются в 3–4 раза, результаты экспериментального определения остаточных напряжений будут существенно зависеть от места вырезки кольца и склонности материала этого кольца к реологическому деформированию.

В связи с вышеизложенным применение метода колец и полосок в условиях ползучести требует его модификации с учетом локальной стохастической неоднородности деформации ползучести по пространственной координате. Здесь можно говорить о чувствительности этого метода к двум факторам: разброс данных при ползучести и существенная релаксация остаточных напряжений в процессе реологического деформирования, когда их величина (по модулю) является

малой по сравнению с начальным состоянием после поверхностного пластического упрочнения. По всей видимости, метод колец и полосок устойчиво «работает», если величины остаточных напряжений составляют несколько сотен МПа и пространственная неоднородность неупругой деформации незначительна, что и наблюдается после технологических операций упрочнения.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Гецов Л.Б.* Детали газовых турбин (материалы и прочность). – Л.: Машиностроение, 1982. – 296 с.
2. *Гринченко И.Г.* Упрочнение деталей из жаропрочных и титановых сплавов. – М.: Машиностроение, 1971. – 120 с.
3. *Кудрявцев И.В.* Внутренние напряжения как резерв прочности в машиностроении. – М.: Машгиз, 1951. – 278 с.
4. *Маталин А.А.* Технологические методы повышения долговечности деталей машин. – Киев: Техника, 1971. – 143 с.
5. *Цейтлин В.И., Колотникова О.В.* Релаксация остаточных напряжений в деталях турбины ГТД в процессе эксплуатации // Пробл. прочности. – 1980. – № 8. – С. 982–984.
6. *Колотникова О.В.* Эффективность упрочнения методами поверхностного пластического деформирования деталей, работающих при повышенных температурах // Пробл. прочности. – 1983. – № 2. – С. 112–114.
7. *Кравченко Б.А., Круцило В.Г., Гутман Г.Н.* Термопластическое упрочнение – резерв повышения прочности и надежности деталей машин. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2000. – 216 с.
8. *Павлов В.Ф., Кирпичев В.А., Иванов В.Б.* Остаточные напряжения и сопротивление усталости упрочненных деталей с концентраторами напряжений / Самар. науч. центр РАН. – Самара: 2008. – 64 с.
9. *Радченко В.П., Кирпичев В.А., Лунин В.А.* Влияние термоэкспозиции на остаточные напряжения образцов из сплава ЭП742 после ультразвукового упрочнения // Вестн. Самар. гос. техн. ун-та. Сер. Техн. науки. – 2012. – № 3. – С. 147–154.
10. *Радченко В.П., Кирпичев В.А., Лунин В.А., Филатов А.П., Морозов А.П.* Экспериментальное исследование кинетики остаточных напряжений в упрочненных полых цилиндрических образцах из сплава Д16Т при осевом растяжении в условиях ползучести // Вестн. Самар. гос. техн. ун-та. Сер. Физ.-мат. науки. – 2016. – Т. 20, № 2. – С. 290–305. DOI: 10.14498/vsgtu1468
11. *Радченко В.П., Саушкин М.Н.* Ползучесть и релаксация остаточных напряжений в упрочненных конструкциях. – М.: Машиностроение-1, 2005. – 226 с.
12. *Радченко В.П., Саушкин М.Н.* Математические модели восстановления и релаксации остаточных напряжений в поверхностно упрочненном слое цилиндрических элементов конструкций при ползучести // Изв. вузов. Машиностроение. – 2004. – № 11. – С. 3–17.
13. *Радченко В.П., Саушкин М.Н.* Прямой метод решения краевой задачи релаксации остаточных напряжений в упрочненном изделии цилиндрической формы при ползучести // ПМТФ. – 2009. – Т. 50, № 6. – С. 90–99.
14. *Радченко В.П., Цветков В.В.* Кинетика напряженно-деформированного состояния в поверхностно упрочненном цилиндрическом образце при сложном напряженном состоянии в условиях ползучести // Вестн. Сам. гос. техн. ун-та. Сер. Физ.-мат. науки. – 2014. – № 1. – С. 93–108. DOI: 10.14498/vsgtu1313
15. *Радченко В.П., Саушкин М.Н., Бочкова Т.И.* Математическое моделирование формирования и релаксации остаточных напряжений в плоских образцах из сплава ЭП742 после ультразвукового упрочнения в условиях высокотемпературной ползучести // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Механика. – 2016. – № 1. – С. 93–112. DOI: 10.15593/perm.mech/2016.1.07
16. *Радченко В.П., Саушкин М.Н., Цветков В.В.* Влияние термоэкспозиции на релаксацию остаточных напряжений в упрочненном цилиндрическом образце в условиях ползучести // ПМТФ. – 2016. – Т. 57, № 3. – С. 196–207. DOI: 10.15372/PMTF20160320
17. *Бадаев А.Н.* Стохастическое прогнозирование ползучести жаропрочных сплавов с использованием метода Монте-Карло // Пробл. прочности. – 1985. – № 2. – С. 7–10.
18. *Локощенко А.М., Шестериков С.А.* Методика описания ползучести и длительной прочности при чистом растяжении // ПМТФ – 1980. – № 3. – С. 155–159.
19. *Работнов Ю.Н.* Ползучесть элементов конструкций. – М.: Наука, 1966. – 752 с.

20. Радченко В.П., Дудкин С.А., Тимофеев М.И. Экспериментальное исследование и анализ полей неупругих микро- и макродеформаций сплава АД-1 // Вестн. Самар. гос. техн. ун-та. Сер. Физ.-мат. науки. – 2002. – № 16. – С. 111–117. DOI: 10.14498/vsgtu107
21. Радченко В.П., Морозов А.П., Саушкин М.Н. Стохастическая модель для расчета остаточных напряжений в поверхностно упрочненном цилиндре в условиях ползучести // Вестник Пермск. нац. исслед. политехн. ун-та. Механика. – 2017. – № 1. – С. 181–207. DOI: 10.15593/perm.mech/2017.1.11
22. Иванов С.И. К определению остаточных напряжений в цилиндре методом колец и полосок // Остаточные напряжения. – Куйбышев, 1974. – Вып. 53. – С. 32–42.
23. Самарин Ю.П. Уравнение состояния материалов со сложными реологическими свойствами. – Куйбышев: Куйбышев. гос. ун-т, 1979. – 84 с.
24. Радченко В.П., Саушкин М.Н. Феноменологический метод расчета остаточных напряжений и пластических деформаций в полом поверхностно упрочненном цилиндрическом образце // Прикладная математика и механика. – 2013. – Т. 77, № 1. – С. 143–152.

Статья поступила в редакцию 16 января 2018 г.

THE RESEARCH OF THE SPATIAL-TEMPORAL INFLUENCE OF HETEROGENEITY CREEP DEFORMATION ON THE RELAXATION RESIDUAL STRESSES IN THE SURFACE-HARDENED HOLLOW CYLINDER OF D16T ALLOY

V.P. Radchenko, A.E. Liberman, A.V. Ruzov

Samara State Technical University
244, Molodogvardeyskaya st., Samara, 443100, Russian Federation

Abstract. *We studied the influence of a stochastic heterogeneous creep deformation on the relaxation residual stresses in the surface-hardened hollow cylinder of D16T alloy at a temperature of 125 C degrees. The surface is hardened by the air shot-peening under monoaxial tension. We have shown experimental data of local creep deformation distribution on spatial coordinate with the base of 6 mm at a length of working part of the specimen of 65 mm. We found a variation of the strains in the local sections of a specimen which strain may differ from each other by three or four times. The stochastic rheological straining determining equations with two random parameters are suggested. The parameters define individual straining properties of the local sections. The method for identification the parameters is developed.*

The relaxation of residual stresses in every local section taking into account define individual creep straining properties under four modes of tension stresses is studied. We observe, velocities of the relaxation residual stresses in the local sections may differ from each other by 2 or more time as a consequence of creep. Several recommendations for estimating the resource of hardened specimens under the creep conditions taking into account define individual straining properties on spatial coordinate.

Keywords: *a hollow cylinder, surface plastic hardening, creep, stochastic model, residual stresses, relaxation, experimental data.*

*Vladimir P. Radchenko (Dr. Sci (Phys. & Math.)), Professor.
Aleksandr E. Liberman, Graduate Student.
Anton V. Ruzov, Graduate Student.*