

АНАЛИЗ ПОВЕДЕНИЯ ГРАФИТА НА ОСНОВЕ НЕЛИНЕЙНОЙ НАСЛЕДСТВЕННОЙ ТЕОРИИ

Н. Н. Дергунов, Л. Х. Наперник, Ю. Н. Работнов

(Москва)

Рассмотрено описание поведения графита на основе нелинейной наследственной теории с учетом температурного фактора в диапазоне 20—3000° С. Необходимые характеристики получены из данных по ползучести и из диаграмм растяжения. Сделана попытка физической интерпретации полученных результатов.

1. Деформация ползучести поликристаллического графита в значительной мере обратима, а связь между напряжением и деформацией носит существенно нелинейный характер даже в области невысоких напряжений, поэтому для описания временных эффектов имеет смысл использовать нелинейную наследственную теорию, основанную на определяющем уравнении [1]

$$\varphi[\varepsilon(t)] = \sigma(t) + \int_0^t K(t-\tau)\sigma(\tau) d\tau \quad (1.1)$$

Здесь $\varphi(\varepsilon)$ — функция условно мгновенного нагружения. Уравнение (1.1) показывает, что характер нелинейной связи между напряжением $\sigma(t)$ и деформацией $\varepsilon(t)$ сохраняется в течение всего времени деформирования. В случае ползучести это отвечает факту подобия изохронных кривых ползучести.

Уравнение (1.1) имеет тесную связь с нелинейным наследственным уравнением Вольтерра — Фреше [2]. Разрешив уравнение (1.1) относительно $\varepsilon(t)$, придем к следующему выражению:

$$\varepsilon(t) = \sum_{k=1}^{\infty} a_k \left[\sigma(t) + \int_0^t K(t-\tau)\sigma(\tau) d\tau \right]^k \quad (1.2)$$

При описании поведения материала с помощью (1.2) в разложении следует удерживать столько членов, сколько требует заданная точность аппроксимации. При этом увеличение числа членов ряда не приводит к усложнению метода определения необходимых констант.

Как показано в [2], уравнение (1.2) эквивалентно (1.1) в случае, если функция $\varepsilon = \varphi^{-1}(\sigma)$, обратная функции условно мгновенного нагружения $\sigma = \varphi(\varepsilon)$, представима в виде полинома по степеням σ

$$\varepsilon = \varphi^{-1}(\sigma) = \sum_k a_k \sigma^k \quad (1.3)$$

В дальнейшем для описания временного поведения исследуемого графита будет применяться как формула (1.1), так и (1.2), в предположении справедливости (1.3).

В качестве ядра в уравнениях (1.1) или (1.2) будем использовать дробно-экспоненциальную функцию отрицательных параметров [3]

$$K(t - \tau) = \lambda \mathcal{E}_\alpha(-\beta, t - \tau), \quad -1 < \alpha < 0, \quad \beta > 0 \quad (1.4)$$

При рассмотрении поведения материала в температурном поле следует полагать все параметры определяющего уравнения зависящими от температуры T . При этом уравнения (1.1) и (1.2) с учетом (1.4) примут соответственно вид

$$\varphi[\varepsilon(t), T] = \sigma(t) + \lambda(T) \int_0^t \mathcal{E}_{\alpha(T)}(-\beta(T), t - \tau) \sigma(\tau) d\tau \quad (1.5)$$

$$\varepsilon(t) = \sum_k a_k(T) \left[\sigma(t) + \lambda(T) \int_0^t \mathcal{E}_{\alpha(T)}(-\beta(T), t - \tau) \sigma(\tau) d\tau \right]^k \quad (1.6)$$

Здесь индекс k также зависит от температуры.

Уравнения ползучести получаются из (1.5) или (1.6) при подстановке $\sigma(t) = \sigma_0 = \text{const}$ и имеют вид

$$\varphi[\varepsilon(t), T] = \sigma_0 f(t, T), \quad \varepsilon(t) = \sum_k a_k(T) \sigma_0^{kf^k}(t, T)$$

Здесь введено обозначение

$$f(t, T) = 1 + \lambda(T) \int_0^t \mathcal{E}_{\alpha(T)}(-\beta(T), t - \tau) d\tau$$

Релаксация напряжений при $\varepsilon(t) = \varepsilon_0 = \text{const}$ описывается уравнением

$$\sigma(t) = \varphi(\varepsilon_0, T) \left[1 - \lambda(T) \int_0^t \mathcal{E}_{\alpha(T)}(-\beta(T) - \lambda(T), t - \tau) d\tau \right]$$

Для того чтобы использовать рассматриваемую модель применительно к поликристаллическому графиту, необходимо определить характеристики материала в зависимости от температуры.

Определение необходимых параметров будем проводить по данным ползучести при постоянных напряжениях и фиксированных температурах методом, описанным в [2]. При этом, прежде всего, следует проверить подобие изохронных кривых ползучести материала при различных постоянных температурах. Кроме того, следует выяснить вопрос о применимости в качестве кривых мгновенного нагружения диаграмм растяжения, снятых при весьма быстром нагружении при соответствующих температурах.

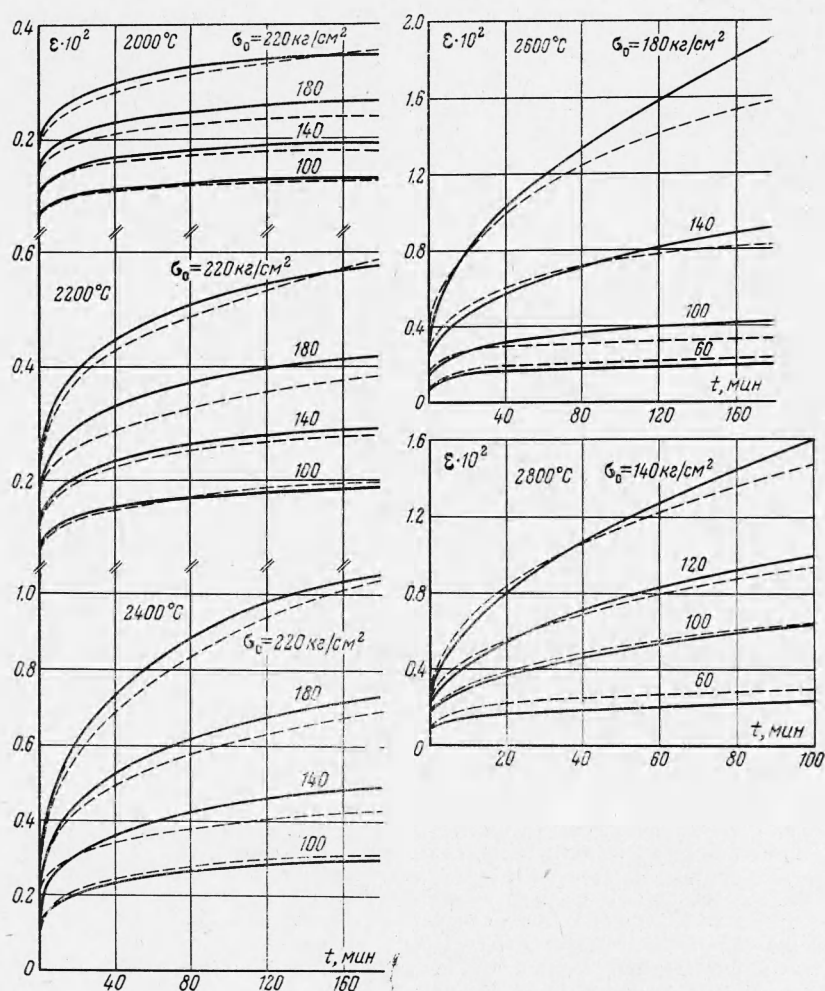
2. В качестве объекта исследования был выбран графит марки ВПП со среднезернистой структурой. Материал имел следующие характеристики: предел прочности при растяжении 130 кг/см^2 , удельный вес 1.85 г/см^3 , температуру графитации $\sim 3000^\circ \text{C}$. Образцы вырезались параллельно оси прессования из заготовок размером $\phi = 220$ и $l = 300 \text{ мм}$. Подробные сведения по технологии получения графита приведены в [4].

Образцы для испытаний на ползучесть и для испытаний при скоростном нагружении имели одинаковую рабочую часть $\varnothing = 10$ и $l = 50 \text{ мм}$. Испытания при скоростном нагружении проводились с десятикратной повторностью на каждую температуру, а испытания на ползучесть с двукратной повторностью на каждый уровень напряжения. Отбор идентичных образцов на каждую температурную точку проводился по измерению электросопротивления. Исследования проводились на установках DST-5000, переоборудованных для испытаний графита. Образцы нагревались в печи электросопротивления с трубчатым нагревателем в токе аргона. Перемещения головок образца передавались экстензометрическими тягами, выполненными из графита, кварца и инвара, непосредственно от образца на индикаторную головку, где перемещение превращалось в электрический сигнал, который регистрировался автоматическим потенциометром, в случае скоростного нагружения — на двухкоординатном потенциометре ПДС-021 в координатах $p \sim \Delta l$, а при испытаниях на ползучесть — на ЭПП-09 в координатах

натах $\Delta l \sim t$. Датчиком нагрузки служил тензометрический динамометр. При обработке экспериментальных данных учитывалась деформация галтелей образца. Температура в процессе испытаний поддерживалась автоматически с точностью $\pm 25^\circ \text{C}$ при помощи дилатометрического датчика. Измерение температуры осуществлялось оптическим пирометром типа PYROMET с точностью 1%.

Подробное описание установки приведено в [5].

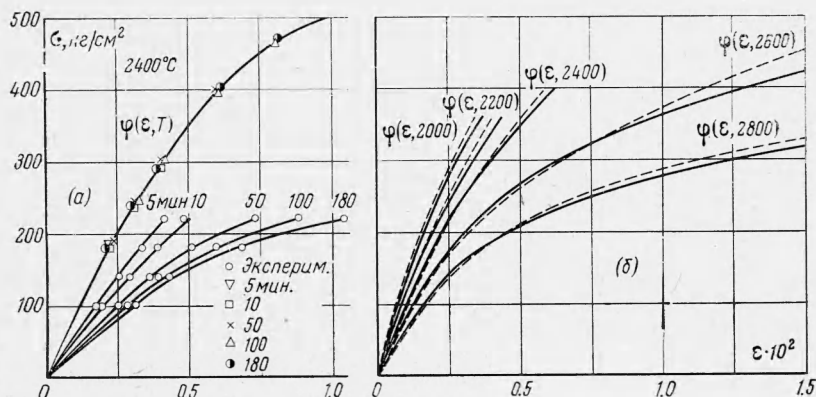
3. В результате экспериментов получены данные по ползучести при температурах 2000, 2200, 2400, 2600 и 2800°С в широком диапазоне постоянных напряжений (фиг. 1, пунктирные линии).



Фиг. 1

По кривым ползучести для каждой температуры были построены семейства изохронных кривых, причем для всех температур изохроны обнаружили достаточно хорошее подобие. Поэтому семейства изохронных кривых аппроксимировались выражением (1.5) и находились значения параметров ядра $\alpha(T)$, $\beta(T)$ и $\lambda(T)$. Кривые $\sigma = \varphi(\epsilon, T)$ строились по формуле (1.5) путем экстраполяции с каждой изохронной кривой при найденных значениях параметров ядра. На фиг. 2, а в качестве примера приведено

семейство изохронных кривых ползучести для $T = 2400^\circ \text{C}$; там же приведена усредненная кривая, проведенная по совокупности экстраполированных точек; светлый кружок — данные эксперимента.



Фиг. 2

В результате расчетов, проведенных для каждой температуры, оказалось, что параметры $\alpha(T)$ и $\beta(T)$ практически от температуры не зависят и имеют значения, близкие к -0.5 и 0.1 соответственно. Параметр $\lambda(T)$ обнаружил слабую зависимость от температуры. Поэтому, зафиксировав для всех температур значения $\alpha = -0.5$ и $\beta = 0.1$ (мин) $^{-0.5}$, уточнялись значения $\lambda(T)$. Полученные значения таковы:

$$T = 2000 \quad 2200 \quad 2400 \quad 2600 \quad 2800^\circ \text{C} \\ \lambda(T) = 0.1 \quad 0.14 \quad 0.21 \quad 0.23 \quad 0.23 \text{ (мин)}^{-0.5}$$

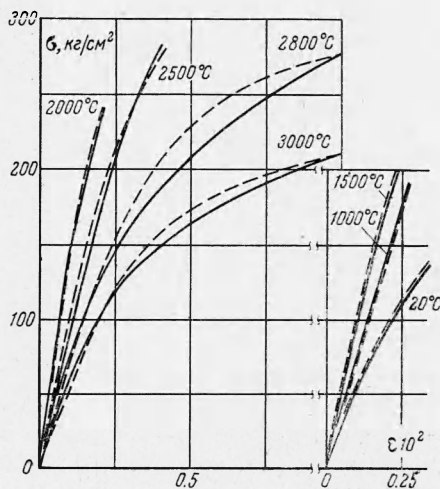
Экстраполированные кривые мгновенного нагружения $\sigma = \varphi(\epsilon, T)$ приведены на фиг. 2, б (пунктир).

Таким образом, установлено, что параметры $\mathcal{E}$ -функции остаются постоянными в широком интервале температур. Это существенно упрощает дальнейшее применение рассматриваемой модели. Влияние температуры учитывается только функцией мгновенного нагружения $\sigma = \varphi(\epsilon, T)$ и параметром $\lambda(T)$ в случае зависимости (1.5) или набором коэффициентов $a_k(T)$ и $\lambda(T)$ при использовании эквивалентного соотношения (1.6).

Для выяснения применимости диаграмм растяжения в качестве кривых мгновенного нагружения получены данные при скоростном нагружении при температурах 20, 1000, 1500, 2000, 2500, 2800 и 3000°C (пунктирные линии на фиг. 3). Полученные диаграммы аппроксимированы зависимостью (1.3), где удержаны первые четыре члена.

В результате найдены следующие значения коэффициентов:

T	20	1000	1500	2000	2500	2800	3000	$^\circ \text{C}$
a_1	1.55	1.45	1.05	0.6	0.98	1.3	$1.6 \cdot 10^{-3}$	$\text{с м}^2 / \text{кг}$
a_2	6.4	0	0.5	1.05	0.7	0.25	$0.1 \cdot 10^{-6}$	$(\text{с м}^2 / \text{кг})^2$
a_3	0	0	0	0	0.28	0.53	$0.78 \cdot 10^{-8}$	$(\text{с м}^2 / \text{кг})^3$
a_4	0	0	0	0	0	0.85	$2.8 \cdot 10^{-10}$	$(\text{с м}^2 / \text{кг})^4$



Фиг. 3

На фиг. 3 кривые, рассчитанные по формуле (1.3) с найденными значениями коэффициентов, представлены сплошными линиями.

Для распространения полученных результатов на промежуточные температуры в диапазоне 20—3000° С будем считать в соотношении (1.6) параметры $\mathcal{A}$ -функции постоянными: $\alpha = -0.5$ и $\beta = 0.1$. Будем полагать также, что зависимость коэффициентов $a_k(T)$ и $\lambda(T)$ от температуры аррениусовского типа и имеет вид

$$a_k(T) = a_k^\circ \exp\left(-\frac{U_k}{RT}\right) \quad (k = 1, 2, 3, 4) \quad (3.1)$$

$$\lambda(T) = a_\lambda^\circ \exp\left(-\frac{U_\lambda}{RT}\right) \quad (3.2)$$

Здесь T — абсолютная температура; U_k и U_λ — константы, имеющие смысл энергий активации некоторых механизмов, R — газовая постоянная, a_k° и a_λ° — константы.

Для того чтобы получить значения параметров, входящих в соотношения (3.1) и (3.2), аппроксимируем полученные экспериментальные зависимости $a_k(T)$ и $\lambda(T)$ в координатах $\lg a_k, \lambda \sim 1/T$ кусочно-линейными функциями. Результат такой аппроксимации приведен на фиг. 4. Как видно из фиг. 4, можно выделить три диапазона в области высоких температур: 1500—2000° С, 2000—2500° С, 2500—3000° С, в каждом из которых параметры соотношений (3.1) и (3.2) имеют постоянные значения

$T = 1500-2000$	$2000-2500$	$2500-3000$	°С
$U_1 = -8.9$	13.7	13.7	ккал/г-атом
$U_2 = 11.8$	-1.1	-69.5	ккал/г-атом
$U_3 = 0$	36.6	36.6	ккал/г-атом
$U_4 = 0$	0	119.0	ккал/г-атом
$U_\lambda = 0$	22.8	0	ккал/г-атом
$a_1^\circ = 0.85 \cdot 10^{-4}$	$28.5 \cdot 10^{-4}$	$28.5 \cdot 10^{-4}$	см ² /кг
$a_2^\circ = 13.8 \cdot 10^{-6}$	$0.81 \cdot 10^{-6}$	$16.9 \cdot 10^{-10}$	(см ² /кг) ²
$a_3^\circ = 0$	$20.7 \cdot 10^{-7}$	$20.7 \cdot 10^{-7}$	(см ² /кг) ³
$a_4^\circ = 0$	0	$2.8 \cdot 10^{-6}$	(см ² /кг) ⁴
$a_\lambda^\circ = 0$	14.9	0.23	(мин) ^{-3.5}

При температурах ниже 1500° С, коэффициент $a_1(T)$ изменяется мало, коэффициент $a_2(T)$ имеет минимум в области 300—500° С. Для выявления этого минимума необходимы дополнительные эксперименты.

Но графит используется главным образом в области высоких температур, поэтому рассмотрение интервала ниже 1500° С не представляет интереса.

На фиг. 2, б для сравнения с кривыми мгновенного нагружения $\sigma = \varphi(\epsilon, T)$ приведены кривые, рассчитанные по формуле (1.3) с коэффициентами $a_k(T)$, которые найдены по формуле (3.1) для соответствующих температур.

Учитывая естественный разброс свойств материала, а также тот факт, что диаграммы растяжения получены за малое, но отличное от нуля время, совпадение следует признать вполне удовлетворительным. Следовательно, при достаточно больших скоростях нагружения, диаграммы растяжения могут быть использованы в качестве кривых мгновенного нагружения.

В этом случае, как показано в [2], определение характеристик деформирования в рамках рассматриваемой модели, можно существенно упростить, значительно уменьшив при этом объем необходимых длительных экспериментов на ползучесть.

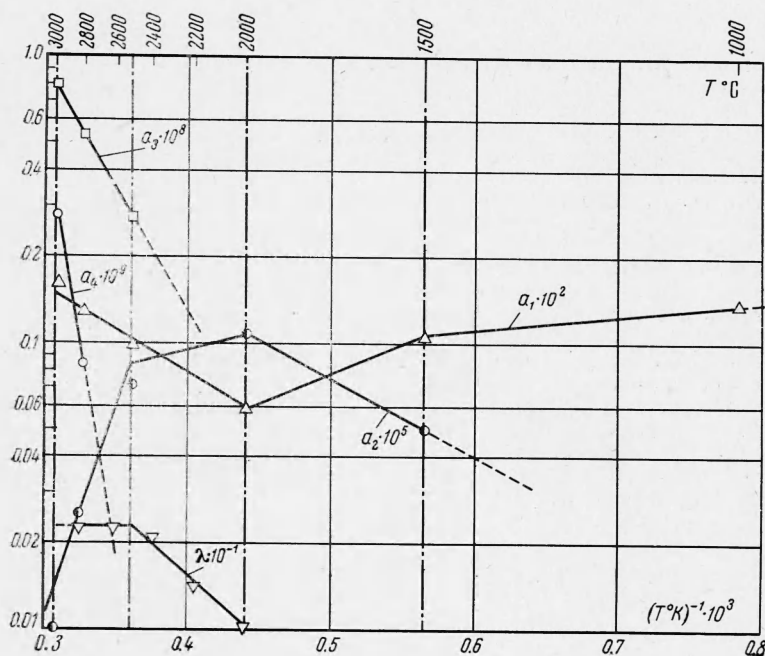
По уравнению (1.6) были рассчитаны кривые ползучести при постоянных напряжениях и температурах, соответствующих экспериментальным. Для сравнения рассчитанные кривые приведены на фиг. 1 сплошными линиями. Совпадение с экспериментом удовлетворительное.

4. Предложенная феноменологическая модель описывает связь между напряжением и деформацией полиномом четвертой степени.

Авторы не стремились к точному описанию кривых деформирования и ползучести, поскольку для графита характерна большая неоднородность и, следовательно, нестабильность в поведении при деформировании. Кроме того, нахождение значений всего набора параметров, определяющего соотношения, носит неединственный характер.

Своеобразный ход изменения коэффициентов, зависящих от температуры, представленных на фиг. 4, предположительно может быть объяснен следующим образом.

Характер изменения коэффициента $a_1 = 1/E$ отображает температурное поведение мгновенного модуля упругости E .



Фиг. 4

Кривая изменения коэффициента a_2 , ответственного за базисное скольжение, имеет минимум в интервале 300—500° С. Этот факт связан, по всей видимости, с анизотропным сжатием кристаллитов по оси, перпендикулярной базисной плоскости, и блокированием систем базисного скольжения. Анизотропное сжатие является следствием анизотропии коэффициента термического расширения. Для монокристалла этот коэффициент по оси вдоль базисной плоскости имеет отрицательное значение до 500° С и равен $\sim -1.5 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$, а по оси, перпендикулярной базисной плоскости, — положительное значение $\sim 28 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ [6]. По мере перехода его в область положительных значений увеличивается и коэффициент. Монотонный рост прочности и низкая пластичность в области 1500—2500° С свидетельствуют о преобладании механизма базисного скольжения.

Интенсивное увеличение прочности, сопровождающееся увеличением пластичности в области температур 2500—2800° С свидетельствует об изменении механизма, ответственного за пластическую деформацию. Подобное явление (интенсивное деформационное упрочнение) наблюдается на некоторых металлах с гексагональной структурой и объясняется активизацией небазисных систем скольжения, вызванной повышением температуры [7]. Вероятно, это имеет место в графите при температурах порядка 2500° С и находит свое отражение в изменении кривой деформирования и, следовательно, в появлении члена $a_3 \sigma^3$.

По мере увеличения температуры (в области 2800—3000° С) растет концентрация и подвижность точечных дефектов: вакансий в базисной плоскости и межузельных атомов, внедренных между плоскостями [8], что, с одной стороны, приводит к искажению плоскостей и уменьшению базисного скольжения, а с другой стороны — к увеличению роли механизмов, контролируемых диффузией.

Подтверждение сказанного, по-видимому, заключается в значительной пластичности 10—20% и в более пологой форме кривых деформирования в области 2800—3000° С. В связи с этим коэффициент a_4 становится отличным от нуля.

Значения энергий активации нужно рассматривать как «кажущиеся» [9], так как они являются результатом действия нескольких механизмов.

Приведенное объяснение феноменологической модели представляет лишь схему, которая в дальнейшем может быть детализирована.

Поступила 11 XII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Работнов Ю. Н. Ползучесть элементов конструкций. М., «Наука», 1966.
2. Работнов Ю. Н., Паперник Л. Х., Степанычев Е. И. Приложение нелинейной теории наследственности к описанию временных эффектов в полимерных материалах. Механика полимеров, 1971, № 1.
3. Работнов Ю. Н., Паперник Л. Х., Звонов Е. Н. Таблицы дробно-экспоненциальной функции отрицательных параметров и интеграла от нее. М., «Наука», 1969.
4. Сигарев А. М. К вопросу об улучшении свойств графита для анодов ртутных выпрямителей. В сб. «Конструкционные материалы на основе графита», М., «Металлургия», 1969, № 4.
5. Дергунов Н. Н., Барабанов В. Н. Испытания на кратковременную прочность при растяжении и сжатии углеграфитовых материалов в интервале 20—3200° С. В сб. «Конструкционные материалы на основе графита», М., «Металлургия», 1969, № 4.
6. O'Driscoll W. G., Bell J. C. Graphite, its properties and behaviour. Nucl. Engng, 1958, vol. 3, No. 32.
7. Кан Р. Возврат и рекристаллизация. В сб. «Физическое металловедение», М., «Мир», 1968, вып. 3.
8. Уокер Ф. Химические и физические свойства углерода. М., «Мир», 1969.
9. Гарофало Ф. Законы ползучести и длительной прочности металлов и сплавов. М., «Металлургия», 1968.