

9. Туманов В. И. Свойства сплавов системы карбид вольфрама – кобальт: справочник – М.: Металлургия, 1971. – 96 с.
10. Физические свойства сталей и сплавов, применяемых в энергетике: справочник / под ред. Б. Е. Неймарк. – М.; Л., 1967. – 240 с.
11. Чиркин В. С. Теплофизические свойства материалов ядерной техники: справочник – М.: Атомиздат, 1968. – 484 с.

Поступила 01.07.17

УДК 539.89

С. А. Виноградов, канд. техн. наук

Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КОНТЕЙНЕРОВ АВД (Обзор)

Изложены кратко разрозненные экспериментальные данные исследования механических и теплофизических свойств при высоких термо-динамических параметрах известняка, материала, традиционно широко используемого для изготовления контейнеров аппаратов высокого давления.

Ключевые слова: *аппарат высокого давления, материал контейнера, известняк, свойства, высокое давление, высокая температура.*

Материалы, применяемые для изготовления контейнеров аппаратов высокого давления (АВД), являются различного рода горными породами и минералами, на которые воздействуют высокое давление и высокая температура. Осуществим краткий обзор опубликованных результатов исследования механических и теплофизических свойств, их зависимость от давления и температуры, известняка, материала, широко применяемого для изготовления контейнеров. Изложенные результаты могут быть эффективно использованы для разработки аппаратов высокого давления (АВД).

Механические свойства известняка

Установлено, что на пластичность горных пород, деформация которых обусловлена полностью внутрикристаллическим скольжением, гидростатическое давление влияет незначительно [1]. Если же деформация осуществляется путем катаклаза, т.е. проскальзыванием относительно друг друга агрегатов зерен, то наблюдается зависимость от гидростатического давления предела текучести, которая, однако, выражена менее, чем для предела хрупкого разрушения [2]. Неметаллические материалы с «низкой степенью заполнения» обладают сравнительно высокой восприимчивостью к воздействию давления [3]. В то время как под воздействием давления свойства металлов, имеющих кристаллическое строение, и, как правило, высокосимметричную структуру, изменяются сравнительно редко.

Исследованию влияния высоких p - T параметров на механические свойства горных пород посвящено много работ, главным образом применительно к задачам геофизики. Общим свойством горных пород является повышение пластичности при высоких термодинамических параметрах, т. е. способности к формоизменению при отсутствии хрупкого разрушения. В настоящее время в Украине и странах СНГ чаще всего для изготовления контейнеров используют известняк.

Цель настоящей работы – исследовать влияние высоких p - T параметров на механические и теплофизические свойства известняка, характер влияния которых сохраняется и для других применяемых материалов.

Прочность и пластичность известняка зависят от минералогического состава, структуры, пористости, размера зерен, влажности, скорости нагружения, давления, температуры, вида и размера образцов и ряда других факторов. Исследования физико-механических свойств известняка главным образом при неравномерном сжатии достаточно полно проведены в интервале давлений до 20 ГПа и температуры до 1279 К. Испытания при сжатии проводят преимущественно по двум схемам напряженного состояния.

1. $\sigma_2 = \sigma_3$ и остаются постоянными в продолжении эксперимента, а σ_1 увеличивается до разрушения образца, т. е. так называемые стандартные трехосные испытания (*conventional triaxial tests*) [4].

2. Пропорциональное нагружение, когда $\sigma_2 = \sigma_3$ а отношение σ_1/σ_3 постоянно в течение эксперимента (метод матриц) [5]. Принимают сжимающее напряжение положительным, причем $\sigma_1 > \sigma_2 > \sigma_3$. Испытания проводят в АД главным образом типа «цилиндр-поршень» и реже в многопуансонных аппаратах. По результатам измерения осевых деформаций образца и действующих на него усилий строят кривую деформирования материала.

Общим свойством известняка и других горных пород является переход в условиях высокого гидростатического давления от хрупкого разрушения к пластическому деформированию с одновременным повышением прочности [4, 6–12]. Это обусловлено изменением механизмов деформации при приложении и повышении давления, подавляющего растягивающее напряжение, вызывающее зарождение и развитие источников хрупкого разрушения [13].

При повышении температуры снижается прочность известняка и повышается его пластичность. Поведение известняка при высоком давлении и высокой температуре при сжатии и растяжении качественно одинаково. Однако при растяжении переход в пластическое состояние происходит при более высоких термодинамических параметрах [1; 2].

На основании анализа большого количества экспериментальных данных К. Моги пришел к выводу, что степень зависимости предела текучести и прочности от давления постепенно снижается с увеличением пластичности [11]. Для описания начала пластического течения относительно Золенгофского известняка применим критерий Мизеса, в соответствии с которым предел текучести не зависит от гидростатического давления.

Стандартные испытания не позволяют исследовать влияние промежуточного напряжения σ_2 на механические свойства материалов. С использованием кубического АД было исследовано много горных пород при напряженном состоянии, когда все три главных напряжения различны, и показано существенное влияние промежуточного напряжения на их механические свойства [4; 10; 11]. Установлено также, что пластичность материала (остаточная деформация образца) увеличивается при повышении напряжения σ_3 ($\sigma_2 = \text{const}$) и уменьшается при повышении σ_2 ($\sigma_3 = \text{const}$). Дифференциальное напряжение начала пластического течения ($\sigma_1 - \sigma_3$) возрастает с увеличением σ_2 и слабо не зависит от σ_3 . Показатель упрочнения, определенный как угол наклона прямолинейной части кривой зависимости напряжение–деформация в области пластического течения материала, монотонно увеличивается с увеличением σ_2 и слабо зависит от σ_3 . Следует учитывать, что разрушение образцов имеет сдвиговый характер и происходит по площадкам, параллельным направлению σ_2 , В работах [4; 11] предложен критерий разрушения

$$\tau_{\text{окт}} = f(\sigma_1 + \sigma_2 + \alpha\sigma_3),$$

где $\tau_{\text{окт}}$ – октаэдрическое касательное напряжение; α – постоянная малой величины.

Или в виде эмпирической зависимости

$$\tau_{\text{окт}} = A(\sigma_1 + \sigma_3)^n,$$

где A, n – постоянные.

Для Золенгофского известняка $n = 0,56$ [10]. Разрушение или пластическое течение возникает тогда, когда энергия изменения формы достигает критического значения, которое для большинства горных пород монотонно увеличивается с увеличением $(\sigma_1 + \sigma_3)/2$ для разрушения и $(\sigma_{1m} + \sigma_2 + \sigma_3)/3$ для начала течения [10].

Описанные результаты экспериментов отражают общие закономерности изменения механических свойств известняка при высоких термодинамических параметрах.

В настоящее время широко применяют два способа определения упругих модулей горных пород: статический по диаграмме деформирования и акустический, или динамический, на основе измерения скорости прохождения упругих волн через образец [5; 6]. Отметим, что определенный первым способом модуль упругости E ниже значения, определенного акустическим способом, так как на его величину влияют структурные изменения, происходящие в материале при сравнительно длительном статическом нагружении. Статический модуль сдвига G выше значения определенного динамическим методом.

Значения упругих модулей E, G , коэффициента Пуассона и предела текучести в зависимости от гидростатического давления и температуры приведены в табл. 1–4.

Таблица 1. Зависимость модуля упругости $E \cdot 10^{-4}$ МПа известняка от давления и температуры

Температура, °С	Давление, МПа			
	0	50	300	500
20	4,30	6,33		6,55
100	4,05			
200	3,90	6,05		6,23
300	3,85			
400	3,80			
500	3,80		2,68**	
600	3,75		1,21*	
700	3,70		1,20*	
800			0,5*	
900			0,2*	

Примечание: [7], * – [14], ** – [15].

Таблица 2. Зависимость модуля сдвига $G \cdot 10^{-2}$ МПа известняка от давления и температуры

Температура, С	Давление, МПа				
	0	50	100	200	500
20	242*	237	245*	250*	245
100		244*			
200		228			234

Примечание: * – [16], остальные – [7].

Таблица 3. Зависимость предела текучести $\sigma_T \cdot 10^{-2}$ МПа известняка от давления и температуры

Температура, С	Давление, МПа								
	0	100	200	300	400	500	600	800	1000
25	3,2	3**		3,3	3,3	4,7	3,6	3,8	3,9
150				2,7	2,7	3,6			
400				3,0		3,4			
500			2,6	2,4					
600				1,6					
700				0,9*					
800				0,3*		0,3			
900				0,2*					

Примечание: * – [17], ** – [18], остальные – [16].

Таблица 4. Зависимость коэффициента Пуансона известняка от давления и температуры

Температура, С	Давление, МПа				
	0	50	100	200	500
25	0,3	0,31	0,31	0,32	0,34*
200		0,33*		-	0,33*

Примечание: * – [19], остальные – [16].

Из данных табл. 1–4 следует, что давление несущественно влияет на упругие модули, коэффициент Пуансона и предел текучести известняка в исследованной области. Интенсивно эти величины изменяются при давлении около 200 МПа, что соответствует этапу закрытия пор. Отсутствие данных о более высоком давлении не позволяет сделать определенные выводы о значении этих величин при давлении 3–4 ГПа.

На упругие модули и предел текучести существенно влияет температура. Уменьшение значений указанных механических характеристик известняка с повышением температуры обусловливается увеличением пористости и облегчением межзеренного скольжения. Зависимости коэффициентов объемного расширения и объемного сжатия известняка от давления и температуры приведены в табл. 5–6.

Таблица 5. Зависимость коэффициента объемного расширения известняка от температуры [7]

Коэффициент объемного расширения	Температура, °С						
	20	100	200	300	400	500	575
$\alpha \cdot 10^{-6}, K^{-1}$	6,5	9,0	10,0	10,5	21,5	29,5	28,0

Таблица 6. Зависимость коэффициента объемного сжатия $\beta \cdot 10^{-3}$ ГПа известняка от давления и температуры

Температура, С	Давление, МПа											
	0	50	200	400	500	600	800	1000	1200	1400	2000	2200
20	1,5*	1,5*	2,6	1,9	1,5*	1,7	1,5	1,5	1,7	2,1	2,4	2,6
132			5,3	2,4	1,9	1,6	2,1	2,4	2,4	1,4	1,9	2,3
200		1,7*					1,6*					

Примечание: * – [19], остальные – [21].

Теплофизические свойства известняка

Теплофизические свойства известняка изучены главным образом в зависимости от температуры при атмосферном давлении [7; 19; 20]. Отметим, что на теплофизические свойства известняка, как и других горных пород, давление влияет не так значительно, как температура. На коэффициенты теплопроводности λ , температуропроводности a , объемного расширения β существенно влияет оказывает зернистость, водонасыщение и состав породы. Например, коэффициент β с повышением пористости уменьшается и наоборот. Можно с некоторым приближением считать, что теплопроводность известняка, как и других горных пород, определяется теплопроводностью определяющих минералов. В известняке содержание примесей незначительное, поэтому их влиянием на его теплопроводность можно пренебречь. На теплопроводность известняка кроме пористости существенно влияет температура и давление. С повышением температуры теплопроводность снижается, что обусловлено, вероятно, повышением трещиноватости и термическим расширением входящих в его состав минералов.

Влияние давления противоположное, что способствует закрытию пор и улучшению тем самым тепловых контактов между зернами (табл. 7). Наиболее сильно коэффициент λ увеличивается в области 0,2 кбар (интенсивное закрытие пор), а затем кривая зависимости $\lambda(P)$ выполаживается [7].

Данных о зависимости теплоемкости от давления и температуры весьма мало и для них характерен большой разброс [7]. Однако они дают основание заключить, что теплоемкость известняка значительно зависит от пористости.

При комнатной температуре коэффициент удельной теплоемкости в зависимости от пористости может изменяться от 887 до 1040 Дж/(кг·К) [20]. Повышение температуры обуславливает увеличение теплоемкости (табл. 8). При нагревании, например, до температуры 400°С теплоемкость известняка увеличивается в 1,3 раза [19]. Можно предположить, что с увеличением давления вследствие закрытия пор и трещин улучшаются тепловые контакты между зернами и теплоемкость будет снижаться.

Таблица 7. Зависимость коэффициента теплопроводности λ ($\text{Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$) известняка от давления и температуры

Температура, С	Давление, МПа			
	0	20	60	80
20	3,0	1,3	1,3	1,3
30	1,15*			
50	1,21	1,25	1,25	1,26
75	1,9			
100	1,15*	1,17	1,19	1,2
150	1,1	1,12	1,14	1,15
200	1,05*	1,07	1,09	1,1

Примечание: * – [19], остальные – [7].

Таблица 8. Зависимость температуропроводности и удельной теплоемкости известняка от температуры [20]

Параметр	Температура, °С				
	25	103	201	298	400
$a, \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	10,49	9,12	7,23	6,37	5,62
$C_p, \text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$	1040	1067	1139	1270	1300

На основании литературных данных [7; 19; 20] и известной зависимости $a = \lambda(C_p \cdot \rho)$, где ρ – удельный вес материала, можно считать, что температуропроводность от давления и температуры изменяется аналогично теплопроводности (табл. 8).

Таким образом, теплофизические свойства горных пород несущественно зависят от давления причем в меньшей степени, чем от температуры. Если тепло- и температуропроводность повышаются, а теплоемкость уменьшается с повышением давления, то температура оказывает обратное влияние на эти характеристики. Следовательно, выбор материала с удовлетворительными теплофизическими свойствами для изготовления контейнера и деформируемых уплотнений можно в первом приближении осуществлять на основе значений соответствующих характеристик при нормальных условиях.

Выводы

Как показывают опубликованные данные исследований, механические свойства известняка существенно зависят от температуры, гидростатического давления и соотношения главных напряжений. Давление и температура влияют также и на его теплофизические свойства. Полученные результаты отражают сравнительно низкое давление (в области 2,5 ГПа) и температуры (до 400 °С), однако дают представление о тенденции этого влияния и позволяют с приближением интерполировать эти результаты в область более высоких параметров. Качественно полученные результаты справедливы и для других горных пород и дают экспериментально обоснованную базу при выборе материалов контейнера АД.

Стисло викладено експериментальні дані дослідження механічних та теплофізичних властивостей за високих термодинамічних параметрів вапняка, матеріалу, який традиційно широко використовують для виготовлення контейнерів апаратів високого тиску.

Ключові слова: апарат високого тиску, матеріал контейнеру, вапняк, властивості, високий тиск, висока температура.

MECHANICAL PROPERTIES OF THE MATERIALS USED FOR HPA CONTAINERS

The short description of the disembodied experimental research data of mechanical and thermophysical properties of limestone, the material traditionally used to fabricate the containers for high pressure apparatus is made.

Key words: high pressure apparatus, container material, limestone, properties, high temperature, high pressure.

Литература

1. Paterson M. S. Experimental deformation of minerals and rocks under pressure//The mechanical behaviour of minerals under pressure.–L.: Appl. Sci. Publ. LTD, 1971. – P. 197–235.
2. Pugh Li. H. D., Chandler B. F. The properties of solids under pressure // High pressure technology. – N. Y., Bassel: Marcel Dekker, Inc., 1977 – P. 547–592.
3. Fujishiro I. High pressure experiments and metals // J. Joc. Mater. Sci. Jap. –1978. –27. – N 295. – P. 317–326.

4. Mogi K. Effect of triaxial stress system on fracture and flow of rocks // Phys. Earth Planet. Inter. – 1972. – 5. – N 4. – P. 318–324.
5. Будников В. А., Воларович М. П., Файзулин К. Л. Влияние неупругих деформаций на отношение скоростей продольных и поперечных волн в образцах горных пород // Физические свойства горных пород и минералов при высоких давлениях и температурах. – М.: Наука, 1978. – С. 21–36.
6. Воларович М. П. Физико-механические свойства горных пород при высоких давлениях и температурах. – М.: Наука, 1974. – 222 с.
7. Дмитриев А. П. Прочностные и упругие свойства горных пород при высоких температурах // Физические свойства горных пород при высоких температурах. – М.: Наука, 1969. – С. 131–140.
8. Лысенко М. П. Состав и физико-механические свойства грунтов. – М.: Недра, 1980. – 272 с.
9. Соболев Г. А., Шамина О. Г. Современное состояние лабораторных исследований процессов разрушения применительно к физике землетрясений // Физика очага землетрясений. – М.: Наука, 1975. – С. 68–90.
10. Mogi K. Flow and fracture of rocks under general triaxial compression // 4-th Congr. Rock Mech. Montreux, 1979. – Rotterdam, 1980. – 3. – P. 123–130.
11. Mogi K. Fracture and flow of rocks under high triaxial compression // J. of geophys. res. – 1971. – 76. – N 5. – P. 1255–1269.
12. Shimada M., Yokutaka H. Fracture and deformation of silicate rocks at high pressures in a cubic press // High pres. Res. Geophys. – Tokyo: Tortrech, 1982 – P. 3193–3205.
13. Рябинин Ю. Н. К вопросу о причинах увеличения пластичности под воздействием высокого гидростатического давления // ФГТ. – 1959. – Вып. 6. – С. 960–962.
14. Stiller H. Investigation of thermal and elastic properties of rocks by means of cubic press // Phys. Earth Planet. Inter. – 1978. – 17. – N 1. – P. 31–34.
15. Соболев Г. А., Шамина О. Г. Современное состояние лабораторных исследований процессов разрушения применительно к физике землетрясений // Физика очага землетрясений. – М.: Наука, 1975. – С. 68–90.
16. Воларович М. П., Будников В. А. Отношение скоростей продольных и поперечных волн в сухих и водонасыщенных образцах горных пород при давлениях до 2 кбар // Физические свойства горных пород и минералов при высоких давлениях и температурах. – М.: Наука, 1978. – С. 112–121.
17. Справочник по физическим свойствам минералов и горных пород при высоких термодинамических параметрах. – М.: Наука, 1978. – 226 с.
18. Schmid S. M. Superplastic flow in fine grained limestone // Tectonophysics. – 1977. – 43. – N 3–4. – P. 257–291.
19. Кларк С. Справочник физических констант горных пород. – М.: Мир, 1969. – 542 с.
20. Моисеенко А. И., Смыслов А. А. Теплофизические свойства горных пород территории СССР // ВСЕГЕИ. – 1978. – Т. 268. – С. 40–60.
21. Кунтыш М. Ф., Чирков С. Е. Поведение горных пород при всестороннем сжатии // Институт горного дела им. Скочинского. Науч. сообщ. – 1970. – Вып. 76. – С. 23–30.

Поступила 24.05.17