

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  $\sigma_1$  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  $\sigma_1/\sigma_3$  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  $\sigma_2$  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  $\sigma_3$  ( $\sigma_2 = \text{const}$ ) и уменьшается при повышении  $\sigma_2$  ( $\sigma_3 = \text{const}$ ). Дифференциальное напряжение начала пластического течения ( $\sigma_1 - \sigma_3$ ) возрастает с увеличением  $\sigma_2$  и слабо не зависит от  $\sigma_3$ . Показатель упрочнения, определенный как угол наклона прямолинейной части кривой зависимости напряжение–деформация в области пластического течения материала, монотонно увеличивается с увеличением  $\sigma_2$  и слабо зависит от  $\sigma_3$ . Следует учитывать, что разрушение образцов имеет сдвиговый характер и происходит по площадкам, параллельным направлению  $\sigma_2$ , 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;  $\alpha$  – 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 обуславливается 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  $\lambda$ , температуропроводности  $a$ , объемного расширения  $\beta$  существенно влияет оказывает зернистость, водонасыщение и состав породы. Например, коэффициент  $\beta$  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 зёрнами (табл. 7). Наиболее сильно коэффициент  $\lambda$  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 зёрнами и теплоемкость будет снижаться.

Таблица 7. Зависимость коэффициента теплопроводности  $\lambda$  (Вт·м<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>) 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  $\rho$  – 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*