

А. В. Абрамян

## Исследование физико-химических свойств расплавленного стекловидного и перекристаллизованного базальта

Сообщение I. Изучение линейного расширения расплавленного стекловидного базальта

Физико-химические свойства расплавленных, переохлажденных силикатов, особенно такие, как линейное расширение, удельный вес, вязкость, термические и механические свойства, а также показатель преломления и химическая стойкость, в зависимости от химического и кристаллического состояния являются очень важными характеристиками для выяснения геохимических процессов и процессов силикатообразования.

Установление связи между физико-химическими свойствами силикатов с их „термическим прошлым“ и средой, в которой происходят эти процессы, является очень важным потому, что, помимо геохимических процессов и процессов силикатообразования, многие другие происходят обязательно в газовых средах и при определенных термических условиях.

Изучение физико-химических свойств расплавленных и переохлажденных базальтов в зависимости от их термической обработки и газовой среды (до сих пор почти не изученных) является важным для исследования процессов перекристаллизации и для выяснения изменения их внутренней структуры для установления оптимальных условий отжига и обжига литых изделий.

Изучение термического удлинения, температуры размягчения и вязкости в интервале размягчения приобретает как научное, так и практическое значение [1—6].

Так как физико-химические свойства стекол и расплавленных стеклообразных горных пород зависят от „теплового прошлого“ расплава и от их термической обработки [7—11], нами производилось несколько детальное изучение режима плавки базальта и нагрева полученных из него образцов.

Плавка природного ереванского базальта была произведена в печах как с железным и угольным электродами в восстановительной среде, так и с двумя железными электродами, т. е. в обыкновенной воз-

душной-невосстановительной среде. Для удаления газовых пузырьков из расплавленной массы последняя выдерживалась при температуре 1300—1350° в течение 6 и более часов.

Из расплавленной массы вытягивались нити различной толщины. Нити, полученные при 1350—1250°, имели очень хорошую текучесть и вытягивались длиной 10—8 м.

Нити, вытянутые из расплава, полученного в печи с двумя железными электродами (обыкновенного плава), содержали  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  больше, чем  $\text{FeO}$ , и, наоборот, нити, вытянутые из расплава, полученного в электропечи с одним железным и одним угольным электродами (восстановленные плавы), — содержали  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  меньше, чем  $\text{FeO}$ .

Химический состав исследованных нитей из ереванского базальта приведен в таблице 1, из которой видно, что коэффициент окисляемости ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{FeO}$ ) для обыкновенного плава почти в 12 раз больше, чем для плава, полученного в графитовых тиглях или в печах с угольным и железным электродами.

Для измерения линейного расширения, температуры размягчения, а также вязкости базальтовых нитей, нами был применен метод Лилл [12], Зака [13] и других [14] с некоторыми изменениями (см. фиг. 1).

Таблица 1

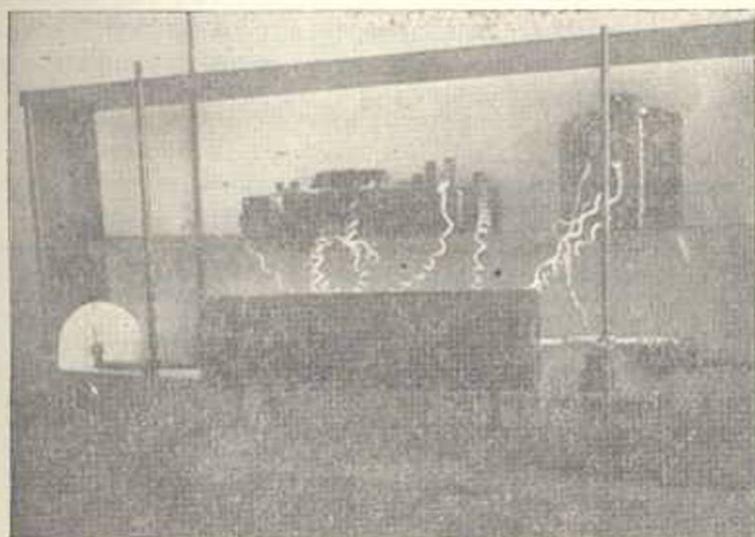
Химический состав нитей (стержней)  
из базальта в %

Составные части	Пробы, взятые из	
	восстановленной массы	невосстановленной массы
$\text{SiO}_2$	49,28	49,27
$\text{TiO}_2$	1,01	1,00
$\text{Al}_2\text{O}_3$	18,11	18,13
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	2,25	7,97
$\text{FeO}$	8,25	2,73
$\text{CaO}$	9,82	9,80
$\text{MgO}$	5,68	5,27
$\text{R}_2\text{O}$	5,33	5,17

Как видно из фиг. 1, вместо вертикальной трубчатой печи была применена горизонтальная трубчатая электропечь без каких-либо вспомогательных внутренних держателей.

Максимальная температура в электропечи была 850°, диаметр нагревательной трубки 25 мм, длина 30 см. Оба конца нагревательной трубки были закрыты огнеупорным каолином, за исключением отверстия в 2 мм на одном конце для выхода нитей. Один конец базальтовой нити прикреплялся к огнеупорному каолину, а другой конец пропусклся через вышеуказанное отверстие и прикреплялся к грузу с целью растяжения нити. Чтобы при растяжении горизонтальной нити под вертикальным грузом трения свести к минимуму, нами была применена вращающаяся ось на шарикоподшипнике.

Термическое линейное расширение определялось измерительным микроскопом с точностью до 0,002 мм. Регулировка температуры производилась автотрансформатором типа латр и измерялась платин-платинородиевой термопарой с точностью до 3—5°C.



Фиг. 1. Установка для определения линейного расширения стекловидного базальтового стержня.

Имея в виду небольшой температурный перепад до 15° по длине нагревательной трубки, конец спая термопары помещался на расстоянии  $\frac{1}{3}$  от «открытого» 2 мм отверстия печи и при этом относительная ошибка измеряемой температуры еще больше уменьшалась.

Для проверки режима нагрева и для определения константы установки нами было определено также термическое удлинение стержней из электролитной меди и алюминия. В таблице 2 приведены результаты этих измерений. Из таблицы видно, что применяемая методика и установка дают незначительную ошибку, 1,0—1,5%.

Таблица 2

Термическое удлинение электролитной меди и алюминия

Температура в °C	М е д ь		А л ю м и н и й	
	наши измерения $\alpha \cdot 10^7$	данные по Ландолту [15] $\alpha \cdot 10^7$	наши измерения $\alpha \cdot 10^7$	данные по Ландолту [15] $\alpha \cdot 10^7$
0—100	155	158	232	238
	152		230	
	157		236	
0—200	160	164	252	256
	162		162	

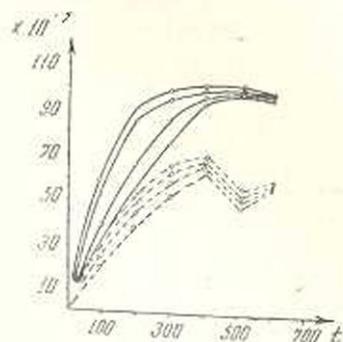
Экспериментально было найдено, что для максимального устранения мертвого хода стержней в шарикоподшипниках, равно как и для сохранения стержня в растянутом состоянии, необходимо было стержни растягивать силой от  $\frac{1}{25}$  до  $\frac{1}{30}$  его сопротивления и нагревать их со скоростью 2—3° в минуту. В таблице 3 приведены результаты влияния последовательных нагревов и охлаждений одних и тех же базальтовых стержней, вытянутых из разных расплавленных масс, на термическое расширение.

Таблица 3

Влияние последовательного нагревания и охлаждения на термическое удлинение стекловидных базальтовых стержней

Температура в °С	Нити, вытянутые из невозстановленного базальта				Нити, вытянутые из восстановленного базальта			
	1-й нагрев. $\alpha \cdot 10^7$	1-е охлажд. $\alpha \cdot 10^7$	2-й нагрев. $\alpha \cdot 10^7$	2-е охлажд. $\alpha \cdot 10^7$	1-й нагрев. $\alpha \cdot 10^7$	1-е охлажд. $\alpha \cdot 10^7$	2-й нагрев. $\alpha \cdot 10^7$	2-е охлажд. $\alpha \cdot 10^7$
0—100	30,0	54,0	40,0	53,0	20,0	34,0	27,0	30,0
100—200	54,0	92,0	63,0	85,0	38,0	52,0	45,0	50,0
200—300	72,0	97,0	85,0	89,0	52,0	65,0	57,0	62,0
300—400	92,0	99,0	94,0	97,0	62,0	68,0	65,0	65,0
400—500	96,0	98,0	97,0	97,0	47,0	50,0	54,0	47,0
500—600	98,0	94,0	97,0	97,0	57,0	58,0	57,0	57,0
620—640	—	—	—	—	—	—	—	—

На основании данных таблицы 3 составлена диаграмма (фиг. 2), где по оси абсцисс отложена температура, а по оси ординат — термическое удлинение. Как показывает диаграмма, при первом нагревании значение термического удлинения стекловидного базальта вначале увеличивается очень быстро, а затем постепенно замедляется. При охлаждении же, наоборот, вначале усаживается медленно, а затем быстрее. При последующих нагревах и охлаждениях тех же стержней удлинение их становится более равномерным и при каждом новом цикле, нагревания — охлаждения, кривые приближаются друг к другу.



Фиг. 2. Действие нагревания и охлажд. на базальтовые нити: — для нити, вытянутой из обыкновенного расплава; ---- для нити, вытянутой из восстановленного расплава.

При нагревании стержня, взятого из расплавленной массы, богатой окисью железа ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), значение термического удлинения быстро увеличивается до 400°, а затем до 500° постепенно замедляется. Из кривых видно, что значение термического удлинения при нагревании стержней, вытянутых из невозстановленного обыкновенного расплава, отстает приблизительно на 100° от того же значения для стержней, вытянутых из восстановленного расплава. Для

обоих видов стержней точка и интервал размягчения остаются почти одинаковыми.

При повторном нагревании стержней из обоих расплавов кривые термического удлинения их также приближаются друг к другу. В таблице 4 приводятся значения коэффициентов линейного расширения изучаемых стержней в зависимости от температуры.

Таблица 4

Коэффициент линейного расширения стержней в зависимости от температуры (до точки размягчения)

Температура в °С	Нити, вытянутые из обыкновенного расплава				Нити, вытянутые из восстановленного расплава			
	при 1350° $\alpha \cdot 10^7$		при 1250° $\alpha \cdot 10^7$		при 1350° $\alpha \cdot 10^7$		при 1250° $\alpha \cdot 10^7$	
	1-е изм.	2-е изм.	1-е изм.	2-е изм.	1-е изм.	2-е изм.	1-е изм.	2-е изм.
0—100	30	25	20	15	20	26	15	10
100—200	60	53	32	25	42	43	22	20
200—300	88	80	45	40	56	60	34	30
300—400	96	100	60	56	66	67	40	35
400—500	95	94	83	86	48	50	44	38
500—600	84	86	73	76	56	54	39	36
600—620	130	140	120	130	130	135	95	90
620—640	220	230	200	210	200	210	130	120

На основании данных таблицы 4 составлена диаграмма (фиг. 3), где по оси абсцисс отложены температуры, а по оси ординат — коэффициенты линейного расширения.

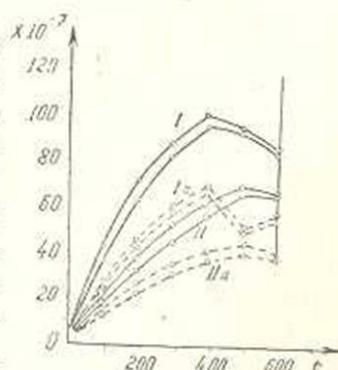
Из таблицы и диаграммы вытекает.

1. Кривые термических коэффициентов линейного расширения в зависимости от температуры, одинаковы по виду для базальтовых стержней из восстановленного и из обыкновенного расплавов.

2. Стержни, вытянутые при 1350°, имеют более высокий коэффициент линейного расширения, чем стержни, вытянутые при 1250°. Прирост коэффициента линейного расширения из плавенной массы при 1350° больше, чем при стержне, вытянутом при 1250°.

3. Стержни из невосстановленного, т. е. обыкновенного расплава, имеют более высокие коэффициенты линейного расширения, чем из восстановленного.

4. Температура ( $T_g$ ), при которой происходит переход хрупкого состояния в вязкое, для исследуемого базальта равняется 610—625°.



Фиг. 3. Линейное расширение базальтовых стекловидных штей, вытянутых:

I — из обыкновенного расплава при 1350°С; II — из обыкновенного расплава при 1250°С; Ia — из восстановленного расплава при 1350°С; IIa — из восстановленного расплава при 1250°С.

В литературе имеются неполные данные о линейном расширении горных пород и их стекловидного состояния (см. табл. 5). Этой работой нами делается попытка дополнить пробел на исследуемом нами базальте.

Таблица 5

## Коэффициент линейного расширения базальтов

Вид базальтов	По Дзели [16]	По Пирани [17]	По Гинзбергу и Семенову [18]
Стекловидный базальт	$86 \cdot 10^{-7}$	$50 \cdot 10^{-7}$	$68 \cdot 10^{-7}$
Кристаллический или фарфоровидный базальт	$116 \cdot 10^{-7}$	—	$86 \cdot 10^{-7}$

Единственными измерениями, показывающими изменения коэффициента линейного расширения базальта или диабазы в зависимости от температуры, служат измерения Ленинградского ИМСа на диабазы и работа проф. Пирани по сиракузским базальтам. В таблице 6 приведены результаты этих измерений.

Сравнивая эти данные с нашими, замечаем, что значения линейного расширения диабазов, полученные Ленинградским ИМСом, в 2—3 раза меньше наших и полученных проф. Пирани. В данных Ленинградского ИМСа не показывается точка и интервал размягчения. Нужно полагать, что эти данные относятся к кристаллической разновидности базальта. Наоборот, наши результаты схожи с результатами, полученными на сиракузских базальтах. Для обоих видов базальтов кривые линейного расширения по ходу и по приросту почти одинаковы.

Таблица 6

## Зависимость линейного расширения базальтов от температуры

Температура в °С	Измерение Ленинградского ИМСа $\alpha \cdot 10^7$	Измерение проф. Пирани $\alpha \cdot 10^7$
0—100	—	63
100—200	11,23	90
200—300	12,10	123
300—400	12,17	163
400—500	12,92	233
500—600	12,89	374
600—700	13,40	210
700—800	14,41	127
800—900	15,90	94

Из диаграмм 2 и 3 следует, что во время нагревания базальта в нем происходит изменение состава, а именно — закись железа переходит в окись, или наоборот, в зависимости от среды. Эти изменения ускоряются при точке деформации и выше.

Точка деформации переохлажденных базальтовых стержней нами определена и по методу изгиба стержня под собственным весом [19].

Нами измерена температура, при которой происходило полегание стекловидных палочек из базальта. Для этого палочки (одновременно 6 штук разной толщины), закрепленные лишь с одной стороны в огнеупорной глиняной массе на расстоянии 2—3 мм друг от друга, помещались в электрический муфель и подогревались.

В предварительных опытах было замечено, что при нагревании вначале стержни под собственным весом начинают изгибаться до угла 30—45° (в зависимости от толщины стержня), а затем происходит быстрое их полегание. В дальнейшем мы определяли температуру, при которой образуется угол в 30°.

В таблице 7 приведены результаты этих измерений.

Таблица 7

Температура деформации базальтовых стержней

Толщина стержня в мм	Длина стержня в мм	Температура деформации стержней	
		вытянуты из обыкновенного расплава	вытянуты из восстановленного расплава
0,2	62	740	720
0,5	53	750	730
0,5	61	750	735
0,8	62	755	735
1,0	43	770	740
1,0	62	775	755

Из таблицы 7 вытекает, что деформация стеклообразных базальтовых стержней зависит от толщины стержня и почти не зависит от длины в пределах указанных длин. Для восстановленных базальтовых стержней температура полегания несколько ниже, чем для невосстановленных.

В первом случае она равна в среднем 720°, а во втором — 760. Сопоставление данных Л. А. Ротинянца и Ф. Г. Арутюняна [20] с нашими, полученными путем измерения коэффициента линейного расширения базальтовых стержней, дает хорошее совпадение.

Таким образом, установлено, что для стекловидного базальта так же температура деформации на 100—150° выше, чем температура хрупкого состояния.

### З а к л ю ч е н и е

1. При нагревании и охлаждении базальтовые стекловидные стержни имеют термический гистерезис, равный 50—100°. На основании установленного термического гистерезиса можно определить время релаксации и установить условия и режим отжига базальтовых стекол.

2. Стержни, вытянутые из менее вязких расплавленных масс, имеют более высокий коэффициент линейного расширения, чем стержни из более вязкого состояния.

3. Стержни, вытянутые из восстановленной расплавленной массы, имеют больший коэффициент линейного расширения, чем стержни из обыкновенной расплавленной массы.

4. При температурах ниже точки  $T_g$  также происходят химические превращения, которые связаны с процессами окисления и восстановления и с сорбционными явлениями.

5. Наличие закисного железа в базальтовой стекломассе понижает переходные точки на несколько десятков градусов.

Химический институт  
АН Армянской ССР

Поступило 28 I 1955

### Ս. Վ. Աբրահամյան

## ՀԱՎՎԱԾ ԱՊԱԿԵՆՄԱՆ ԵՎ ՎԵՐԱԲՅՈՒՐԵՂԱՑԱԾ ԲԱԶԱԼՏԻ ՖԻԶԻԿՈ-ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ

Հաղորդում I. Հալված ապակեման բազալտի գծային ընդարձակման ուսումնասիրությունը

### Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Հոդվածում բերվում է հալված և զերստեցված բազալտ-ապակու ջերմային ընդարձակման ուսումնասիրությունը: Նրա ուսումնասիրության նպատակն է հղել ցույց տալ բազալտի հալեցման և զերստեցման միջոցով ստացված ապակյա իրերի ջերմային ընդարձակման գործակիցի կախումը բազալտի ջերմային մշակումից, դադային միջավայրի ազդեցությունից (որտեղ կրատրվում է այդ ջերմային մշակումը և ուսումնասիրությունը) և այսպիսով ցույց տալ վերարյուրեղացման պրոցեսի համար անհրաժեշտ կարևոր նշանակություն ունեցող մի շարք պայմաններ:

Ուսումնասիրված է նաև բազալտների օքսիդացման աստիճանը ( $Fe_2O_3$ ;  $FeO$ -ի) ազդեցությունը բազալտների ջերմային ընդարձակման վրա: Ցույց է տրված, որ՝

1. Բազալտ-ապակի ձողերն ունեն ջերմային հիստերեզիս:

Այդ համապատասխանում է  $50-100^\circ C$ -ի:

2. Այն ձողերը, որոնք ձգվել են նվազ մածուցիկ հալվածքից, ունեն ավելի բարձր ջերմային գծային ընդարձակում:

3. Այն ձողերը, որոնք ձգվել են վերականգնված հալվածքից (այսինքն՝ որտեղ  $Fe_2O_3$ :  $FeO$ -ի հարաբերությունն ավելի փոքր է), ունեն ավելի մեծ գծային ընդարձակման գործակից, քան նրանք, որոնք ձգվել են սովորական օդի միջավայրում հալեցված մասսայից:

4. Բազալտ-ապակիներում փխրունության  $T_g$  ջերմաստիճանից ցածր և կարող են տեղի ունենալ ֆիզիկա-քիմիական և սարսկաուրային փո-

փոխություններ, եթե այդ նախապես ուղեկցում է օքսիդացման, վերակառուցման և սորբցիոն երևույթներին:

5. Երկաթ և նիթաօքսիդի առկայությունը բողբոլա առաջնամասայում իջեցնում է անցումային ջերմային կետերը մի քանի տասնյակ ջերմաստիճանով:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Lebedev A. A. О полиморфизме и отжиге стекла, Ленинград, 1921.
2. Lebedeff A. A. Sur le recuit du verre d'optique, Paris, 1921.
3. Аннен А. А. Успехи химии, 21, 469, 1952.
4. Кобеко П. П. Аморфные вещества и физико-химические свойства простых и высокомолекулярных аморфных тел, Изд. АН ССР, М.—Л., 1952.
5. Kentaro-Takanashi. J. Soc. glass. techn. XXXVII, 115, 1953.
6. Стожаров А. И. Изменение показателя преломления стекла при высоких температурах в связи с вопросом об отжиге оптического стекла, Изд. ГОИ, Ленинград, 1928.
7. Berger E. J. glaas. techn., XIV, 55, 1930.
8. Edouard Rancker. Bull. soc. chimie de France. 8, 9, 1385, 1935.
9. Michelo-Samsoen. Annale de physique, 6, 9, 35, 1928.
10. Тамман Г. Стеклообразное состояние, Москва, 1935.
11. Littelton J. F. Bull. Am. ceram. soc. 15, 9, 1936.
12. Lillie H. R. J. Am. ceram. soc. 12, 515, 1929; 7, 592, 1931.
13. Зак А. П. Исследование вязкости и расширения в области размягчения материалов по изучению физико-химических свойств стекла, Москва, 1930.
14. English I. Turner. J. glass. techn. 187, 1920.
15. English I. J. glass. techn. 7, 25, 1928; 7, 205, 1929.
16. Дзю Р. О. Изверженные горные породы и глубины земли, М.—Л., 1935.
17. Зак А. П. Труды Ин-та стройматериалов минерального происхождения, вып. 229, Москва, 1930.
18. Гинзберг А. С. и Семенов Ф. Г. Изучение физико-технических свойств литого камня, журн. мин. сырье, 3, 1936.
19. Gelhoff G. und Thomass M. Z. f. techn. phys., 6, 260, 1926.
20. Ротиняц Л. А. и Арутюнян Ф. Г. Условия кристаллизации и температуры размягчения плавленного базальта, сб. научн. исследований трудов НИИа упол. НКТ при СНК Армении, № 1, Ереван, 1935.