

А. З. Абрамян

Исследование физико-химических свойств расплавленного стекловидного и перекристаллизованного базальта

Сообщение 2. Изучение вязкости плавленного-переохлажденного базальта в интервале размягчения

Вязкость силикатных расплавов представляет собой одно из основных физико-химических свойств, которое широко связано с вопросами петрогенезиса и минералообразования, а также с вопросами многочисленных технических применений этих расплавов [1—3].

Одной из важных причин переохлаждения, перегрева, а также трудности растеклования является вязкость горных пород в расплавленном состоянии. Температура начала кристаллизации, образование и рост зародышей кристаллизации сильно связаны с вязкостью расплава [4—7].

Известно, что кристаллизация стеклообразной массы происходит при некоторой подвижности частиц, поэтому определением вязкости расплавленной, переохлажденной породы можно установить ту предельную температуру, ниже которой растеклование происходит очень трудно. Кроме того, исследование вязкости дает богатый материал для выявления природы стеклообразного состояния [1—3, 6, 8].

Вязкость стекол, а также плавленных и переохлажденных горных пород в интервале размягчения тесно связана с рядом физико-химических свойств этих стекол и расплавов [6, 8—12].

Исходя из этого, определение вязкости в интервале размягчения имеет большое теоретическое и практическое значение.

Вязкость в интервале размягчения измеряется скоростью растяжения стержня, нагретого в течение установленного времени, при определенной температуре стержня под действием некоторой силы. Измерение скорости растяжения нами было произведено тем же аппаратом, которым измерялось термическое расширение ереванского расплавленного и переохлажденного базальта в интервале размягчения [23].

„Ряд измерений, — пишет Зак, — произведенных при постоянной температуре, показали, что растяжение стеклянного стержня прямо

Известия IX, № 8—2

пропорционально времени растяжения, нагрузке и длине стержня и обратно пропорционально поперечному сечению* [13].

Зак и другие [14—16] дают нижеследующую формулу, показывающую зависимость вязкости стекол в интервале размягчения:

$$\eta = \frac{Lpt \cdot 981}{3ql},$$

где η — вязкость в пуазах,
 L — длина стержня в мм,
 p — сила растяжения в г,
 q — поперечное сечение стержня в мм²,
 l — растяжение стержня в течение установленного времени под действием определенной силы,
 t — время растяжения в минутах.

Для измерения вязкости расплавленного-переохлажденного базальта нами были использованы такие же стержни, какие использовались при измерении термического расширения.

Все изучаемые стержни имели одинаковые химические составы и почти одинаковое тепловое прошлое.

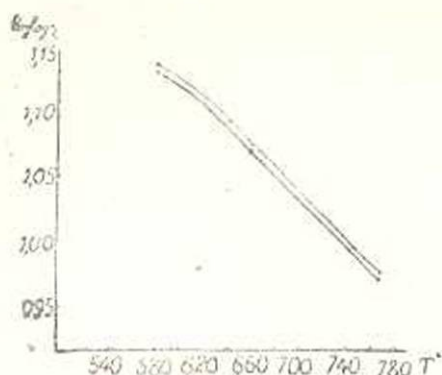
При измерении вязкости расплавленного, переохлажденного базальта мы оставляли без изменения p и L и в некоторых случаях q и t . При наших опытах исследуемые стержни имели длину 30 см, а сила растяжения доводилась до 20 г/см². Нагрев электронагревателя был проведен 3—4° в минуту. Измерение вязкости нами было проведено как для невозстановленных, так и для восстановленных стержней. Резуль-

таты этих измерений в виде температурной зависимости двойного логарифма вязкости приведены на диаграмме (фиг. 1), где на абсциссе отложена температура, а на ординате — двойной логарифм.

Из диаграммы вытекает, что:

1. Значение вязкости переохлажденного стержня из ереванского базальта в интервале размягчения сильно изменяется при температуре 620—630°C.

2. При начале размягчения стержня (620—630°C) вязкость равна $10^{12.974}$ пуазам. Эта величина постоянна не только для простых и силикатных стекол, содержащих некоторые окислы, как указывал Зак и Инглиш [17] (ими получена $\eta = 10^{12.725}$ пуазам), и для органических стекол, как нашел Г. Тамман [18] (у него при T_g , $\eta = 10^{13}$ пуазам),



Фиг. 1. Зависимость двойного логарифма вязкости от температуры

- 1 — для нити, вытянутой из восстановленного расплава.
 2 — для нити, вытянутой из обыкновенного расплава.

и Инглиш [17] (ими получена $\eta = 10^{12.725}$ пуазам), и для органических стекол, как нашел Г. Тамман [18] (у него при T_g , $\eta = 10^{13}$ пуазам),

но и для многокомпонентных расплавленных переохлажденных горных пород, как видно из наших измерений.

3. Скорость изменения вязкости в начале размягчения до точки деформации остается постоянной. В интервале размягчения вязкость удваивается после каждых $10-12^\circ$. Это обстоятельство отмечено рядом исследователей для простых силикатных стекол.

4. При одной и той же температуре значения вязкости не восстановленного стержня сравнительно ниже, чем восстановленного, но ход их изменения остается одинаковым.

5. Температурная зависимость двойного логарифма вязкости в интервале размягчения имеет линейный характер от точки перехода хрупкого состояния до точки деформации.

Известно, что по данным ряда исследователей [6, 8, 19, 20, 21] эта зависимость выражается в виде следующей формулы:

$$\log \log \eta = M - PT,$$

где P и M — постоянные для данного стекла.

Полученные экспериментальные данные показывают, что температурная зависимость двойного логарифма вязкости имеет перегиб при определенных температурах для данного стекла, т. е. составляется из двух или более прямых линий, и что точки пересечения этих прямых связаны с „аллотропическими“ превращениями в стекле.

Исходя из вышеуказанного, А. Ле-Шателье предлагает следующую зависимость двойного логарифма вязкости [19—21]:

$$\log \log \eta = -M \frac{T-1000}{1000} + N$$

где M — угловой коэффициент вязкости,

N — вязкость стекла при 1000°C .

Применяя эту формулу А. Ле-Шателье к расплавленным-переохлажденным базальтам, мы нашли целесообразным частично видоизменить ее:

$$\log \log \eta = -M' \frac{T-T_g}{T_g} + B$$

по следующим соображениям:

1. Вязкость всех стекол при 1000°C не всегда постоянна.

2. Есть стекла, которые при этой температуре находятся полностью в жидком состоянии, следовательно, температура 1000°C является произвольной и не зависит от агрегатного состояния вещества, между тем точка T_g строго зависит от внутреннего состояния стекол и частично только от термического прошлого вещества.

3. Вышеуказанная формула выведена для обычных стекол, вследствие чего носит частичный характер.

В измененной нами формуле B будет показывать двойной логарифм вязкости стекла при точке превращения, т. е. при этой точке

вязкость стекол почти всегда постоянна и равна 10^{13} пуаз, а $\log \log \eta$ будет $-1,114$.

M будет показывать температурный градиент вязкости в интервале размягчения и будет почти постоянным для данного вида стекла.

Исходя из наших исследований, цифровое значение M будет

$$\log \log \eta = - \frac{M' (T - T_g)}{T_g} + B'$$

$$M' = \frac{(B - \log \log \eta)}{T - T_g} = -0,9$$

Таким образом, вышеуказанная измененная формула принимает следующий вид:

$$\log \log \eta = -0,9 \frac{T - T_g}{T_g} + 1,114.$$

По данным ряда авторов [12—13, 15—16] стекло в точке деформации имеет $10^{9,44}$ пуаз или, при данной температуре, двойной логарифм вязкости равен 0,975, тогда T_d по вышеуказанной формуле будет:

$$\log \log \eta = -0,9 \frac{T_d - T_g}{T_g} + 1,114$$

т. е.

$$T_d = 1,154 T_g = 1030^\circ.$$

$$t_d = 757^\circ \text{C}.$$

Как нами было показано [23], точка деформации переохлажденной базальтовой стекломассы была 755° . Работами ряда авторов [19, 20, 22] показано, что «аллотропические» изменения в стекле происходят при вязкости 10^4 — $10^{6,5}$ пуаз или при значении двойного логарифма вязкости 0,6—0,8.

Принимая во внимание вышеуказанное, для базальтовых стекол получаем:

$$\log \log \eta = -0,9 \frac{T_{\text{нач. крист.}} - T_g}{T_g} + 1,114.$$

$$T_{\text{нач. крист.}} = 1,35 T_g = 1405^\circ.$$

$$t_{\text{нач. крист.}} = 932^\circ \text{C}.$$

При точке завершения перекристаллизации, базальтовое стекло должно иметь вязкость 10^3 пуаз, т. е. $\log \log \eta = 0,6021$, следовательно:

$$T_{\text{завер. крист.}} = 1,57 T_g = 1402^\circ \text{C}$$

$$t_{\text{завер. крист.}} = 1129^\circ \text{C}.$$

При точке плавления или формования, стекло должно иметь вязкость 10^8 пуаз, т. е. $\log \log \eta$ будет 0,4771, а

нач. плавл. = 1,71 $T_g = 1527^\circ\text{C}$,

нач. плавл. = 1254°C .

Как видно из вышеуказанных расчетов, приведенная видоизмененная нами формула $\log \log \eta = -0,9 \frac{T - T_g}{T_g} + 1,114$ хорошо отражает ряд физико-химических изменений, происходящих при нагревании в стекломассе базальта.

В табл. 1 сопоставлены расчетные данные с опытными.

Таблица 1

Вязкость в пуазах	Наименование термических характеристик образцов при нагревании	Полученные результаты	
		опытные данные в $^\circ\text{C}$	расчетные данные в $^\circ\text{C}$
$10^{9,44}$	Точка деформации или нижняя точка перекристаллизации	740—755	757
$10^{3,5}$	Точка аллотропического изменения, точка перехода фарфоровидной кристаллизации в полнокристаллическую разновидность	925—955	932
10^4	Точка полной кристаллизации или точка завершения кристаллизации	1050—1150	1129
10^3	Точка формирования стекловидного ереванского базальта или точка пастообразования	1250—1280	1254

В ы в о д ы

1. Переход базальтовой стекломассы из хрупкого состояния в вязкое происходит при температуре $630^\circ \pm 10$.

2. При температуре T_g ереванский базальт имеет $10^{12,974}$ пуаз. Эта величина постоянна как для обычных и органических стекол, так и для расплавленных и переохлажденных горных пород.

3. При охлаждении в интервале размягчения от температуры T_g до температуры T_i вязкость переохлажденного базальта удваивается через каждые $10-12^\circ$.

4. Для выявления зависимости вязкости переохлажденного базальта от температуры в интервале размягчения автором предлагается

формула $\log \log \eta = -M' \frac{T - T_g}{T_g} + B$, или

$$\log \log \eta = -M' \frac{T}{T_g} + B'.$$

5. На основе проведенной формулы вычислены характерные термические точки и установлена применимость этой формулы в температурном интервале от точки хрупкого состояния до точки плавления.

Ս. Վ. Աբրահամյան

ՀԱՆՎԱԾ ԱՊԱԿԵՆՄԱՆ ԵՎ ՎԵՐԱԲՅՈՒՐԵՂԱՑՎԱԾ ԲԱԶԱՆՏԻ ՖԻԶԻԿՈ-ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ

Հաղորդում [1. Հալված-գերատեցված բազալտ-ապակու մածուցիկության ուսումնասիրությունը փափկման միջակայքում

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Ուսումնասիրված է փափկման միջակայքում բազալտ-ապակու մածուցիկությունը՝ կախված տաքացման ջերմաստիճանից և հալեցման (օքսիդացնող կամ վերականգնող) միջավայրից:

Այդ ուսումնասիրությունն հստակ է եղել ցույց տալ մածուցիկության փոփոխմամբ բազալտ ապակիում տեղի ունեցող մի շարք ֆիզիկա-քիմիական և սարուկաուրալ փոփոխությունները կապը ջերմային այն անցման կետերի հետ, որոնք առաջանում են մածուցիկության փոփոխման հետևանքով:

Այդ ուսումնասիրության համար գործածվել է նախորդ հոդվածում [23]՝ բազալտ-ապակիների ջերմային ընդարձակման ուսումնասիրման համար օգտագործված ապարատուրան, և միևնույն ջերմային անցյալ ու քիմիական բաղադրություն ունեցող բազալտ-ապակուց պատրաստված ձողերը:

Ստացված արդյունքները հիման վրա ցույց է արված, որ՝

1. Բազալտ-ապակու՝ փխրուն վիճակի անցումը տեղի է ունենում $630 \pm 10 - C$ -ում:

2. Անցման T_g կետում բազալտ-ապակին ունի $10^{12,574}$ պոլսպ մածուցիկություն. հետևաբար, այդ մեծությունը կայուն մեծություն է ոչ միայն սովորական և օրգանական ապակիների, այլև հալեցված և դերստեցված լեռնային ապարների համար:

3. Բազալտ-ապակիների մածուցիկությունը՝ $T_l - T_g$ միջակայքում առնչելիս՝ կրկնապատկվում է ամեն մի $10 - 12^\circ$ -ից հետո:

4. Դերստեցված բազալտ-ապակիների մածուցիկության և ջերմաստիճանի կապը, փափկման միջակայքում, արտահայտելու համար բերված է մեր կողմից վերափոխված հետևյալ ֆորմուլան՝

$$\log \log \eta = \frac{M'(T - T_g)}{T_g} + B$$

կամ

$$\log \log \eta = \frac{M'T}{T_g} + B',$$

այսինքն՝ ներքին շփման կրկնակի լողարիթմն արտահայտվում է համարյա դժային հավասարմամբ և ուղիղ համեմատական է տվյալ ջերմաստիճանի ու բազալտ-ապակու անցման ջերմաստիճանի քանորդին:

Տվյալ ֆորմուլայով հաշվված են մի շարք կարևոր ջերմաստիճանային կետեր և ցույց է տրված նրանց լրիվ համապատասխանությունը էքսպերիմենտալ տվյալներին:

Հալվածում բերված է այդ համեմատական տղյուսակը:

ЛИТЕРАТУРА

1. Воларович М. П. Применение методов исследования вязкости и пластичности в прикладной минералогии. Труды Инст. прикл. минералогии, вып. 66, М.—Л., 1934.
2. Воларович М. П. Труды второго совещания по экспериментальной минералогии. Изд. АН СССР, 109, 1937.
3. Ниггли П. Магма и ее продукты. Госгеолиздат, 1946.
4. Леонтьева А. А. Записки Всероссийского минералогического общества, 3, 76, 202, 1947.
5. Леонтьева А. А. Академику Л. С. Беззанинскому к 70-летию со дня рождения. Изд. АН СССР, 512, 1946.
6. Эйтель В. Э. Физическая химия силикатов, 1936.
7. Леонтьева А. А. Коллоидный журнал, 12, 192, 1951.
8. Гатчек Э. Вязкость жидкостей, 1935.
9. Жилин А. И. Минеральная вата. Гос. изд. ант. по строймат., 32, Москва, 1953.
10. Воларович М. П. и Толстой Д. М. Журн. Мин. сырье, 5, 25, 1935.
11. Зак А. П. Сборник научных работ по стеклу, 1950.
12. Коучи-Кони. Физико-химическая минералогия и петрология, вып. 1, 65, 1936.
13. Зак А. П. Исследование вязкости и расширения в области размягчения. Мат. по изуч. физ.-хим. свойств стекла. М., 1939.
14. Lillie H. R. Jour. Amer. Cer. Soc. 7, 592, 1930.
15. Поспелов Б. А. Кандидатская диссертация, 1946.
16. Ким Ын Сан. Кандидатская диссертация, 1952.
17. English S. Jour. Soc. glass. techn. 83, 1925.
18. Tamman G. und Holise W. Zeit. anor. chem. 156, 1926.
19. Le Chatellier H. C. R. 179, 1924, annale de physique loc serie, 3, 5, 1926.
20. Ле-Шателье А. Кремнезем и силикаты, М.—Л., 1929.
21. Le Chatellier H. Jour. Soc. glass. techn. 9, 1925.
22. Laffon P. C. R. 175, 955, 1922.
23. Абрамян А. В. Известия АН Армянской ССР (ФМЕТ науки), т. IX. № 2, 1956.