

А. В. Абрамян

Исследование физико-химических свойств расплавленного стекловидного и перекристаллизованного базальта

Сообщение IV. Исследование процесса перекристаллизации базальта
термографическим методом и путем изменения удельных весов

Исследование процесса перекристаллизации плавленных и переохлажденных базальтов обычно ведется статическим методом — нагреванием образцов, приготовленных из стекловатых базальтов, или постепенным охлаждением расплавов базальта в электрических или газовых печах. После известного периода нагревания или охлаждения при определенной температуре, образцы снимаются из печи, замораживаются, изготавлиются шлифы и подвергаются кристаллооптическому исследованию при помощи поляризационного микроскопа [1, 2]. Такой метод исследования связан с необходимостью проведения большого числа экспериментов и часто не дает возможности выявить отдельные моменты структурного изменения или изменения ряда физико-химических свойств, происходящих при перекристаллизации базальтовых масс.

Известно, что при перекристаллизации базальта происходят изменения удельного веса, что является результатом структурных изменений, происходящих внутри массы стекловатого базальта при обжиге последнего.

Мы сочли интересным провести исследование процесса перекристаллизации плавленных и переохлажденных базальтов одновременно статическим и динамическим путем, т. е. провести термографическое изучение стекловатых базальтов, определить изменения удельных весов нагретых при различных температурах стекловатых образцов базальта, сопоставить результаты с таковыми, получаемыми статическим методом, и тем самым выявить общую закономерность процесса перекристаллизации и структурного изменения стекловатых базальтов при их обжиге.

Экспериментальная часть

Термографическое исследование плавленного и переохлажденного базальта проводились как визуально, определением и регистрированием изменения ЭДС дифференциальной термопары через каждые 3—5 минут, так и на регистрирующем пирометре Курнакова. Температура измерялась платино-платинородиевой термопарой.

Средняя скорость нагрева печи при визуальном определении составляла 4—6°, а при работе с регистрирующим прибором Курнакова — 12—13°

в минуту. Эталонном служил химически чистый глинозем марки «А», предварительно прокаленный до 1200° . Такой глинозем показал отсутствие термических эффектов. Испытуемый образец и эталон, помещенные в платиновые тигли № 5, устанавливались в металлический блок печи, обеспечивающий равномерность ее нагрева. Холодный спай термопары поддерживался при постоянной температуре (20°).

Исследованию подверглись стекловатый базальт размером зерен а) — $1 + 0,5$ мм, б) — $0,5 + 0,25$ мм, в) — $1 + 0,5$ мм (для восстановленной массы) и естественный измельченный базальт размером зерен а) — $1 + 0,5$ мм, б) $< 0,25$ мм.

Химический состав исследуемых базальтов приведен в таблице 1.

Таблица 1

Химический состав исследуемых базальтов

Химический состав	Содержание в %		
	Ереванский естественный	Стекловатый, из плава в восстановительной среде*	Стекловатый, из плава в обычной среде**
SiO ₂	49,87	51,20	50,50
TiO ₂	1,20	1,22	1,30
Al ₂ O ₃	17,61	18,50	18,01
Fe ₂ O ₃	4,59	1,88	8,16
FeO	5,35	6,26	2,00
CaO	9,94	10,12	9,80
MgO	6,50	6,25	6,10
K ₂ O	1,80	4,57	4,10
Na ₂ O	2,98		
п. п. п.	—0,50	1,00	—0,20

* Расплавлено в присутствии восстановителя [3].

** Расплавлено в обычных условиях.

Все испытанные образцы после нагревания изменяли внешний вид, становились более темными, окраины зерен желтели, принимали матовый цвет; несколько зерен, особенно при более тонких порошках, спекались, образуя отдельные комки.

Все эти изменения показывают, что при постепенном нагревании базальтовый порошок размягчается, деформируется и из стекловидного переходит в перекристаллизованное состояние. На рисунке 1 приведена температурная зависимость термического эффекта, где на оси абсцисс отложена температура, а на оси ординат — термические эффекты.

На рисунках 2, 3, 4 показана зависимость термического эффекта и режима нагрева исследуемых образцов от продолжительности нагрева.

Термографическое исследование процесса перекристаллизации переохлажденного базальта приводит к следующим выводам:

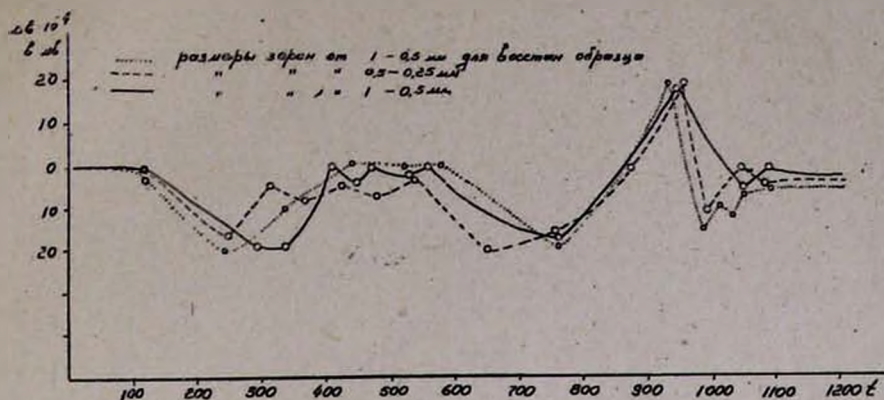


Рис. 1. Температурная зависимость термического эффекта исследуемых базальтов при нагревании.

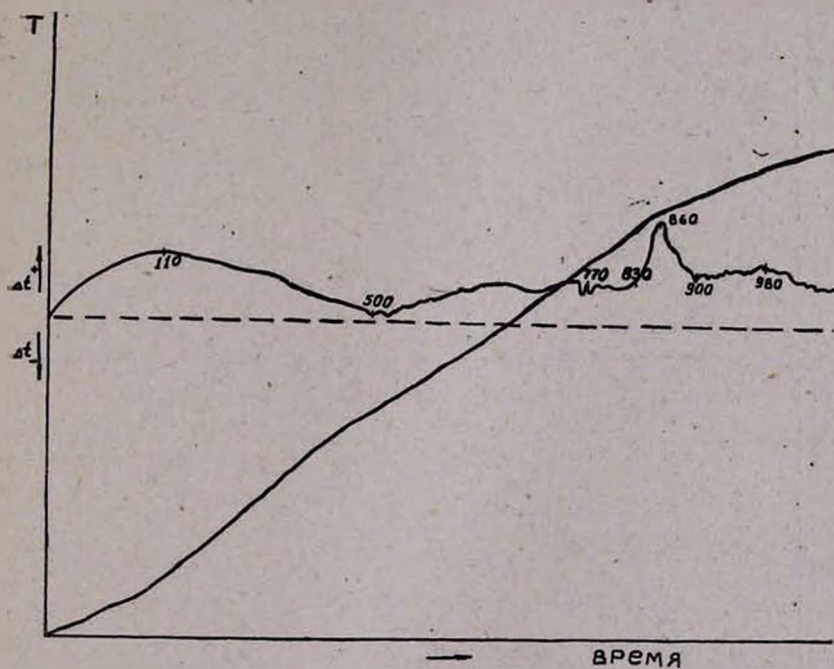


Рис. 2. Кривая нагревания стекловидного базальта, измельченного до 0,5 мм. Скорость нагревания 10—12° в минуту.

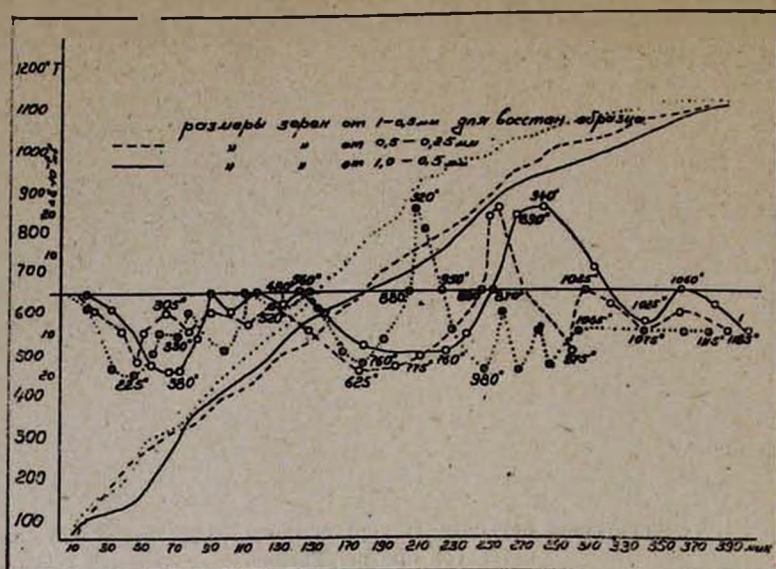


Рис. 3. Кривые нагревания измельченных стекловидных базальтов. Скорость нагревания 4—6° в минуту.

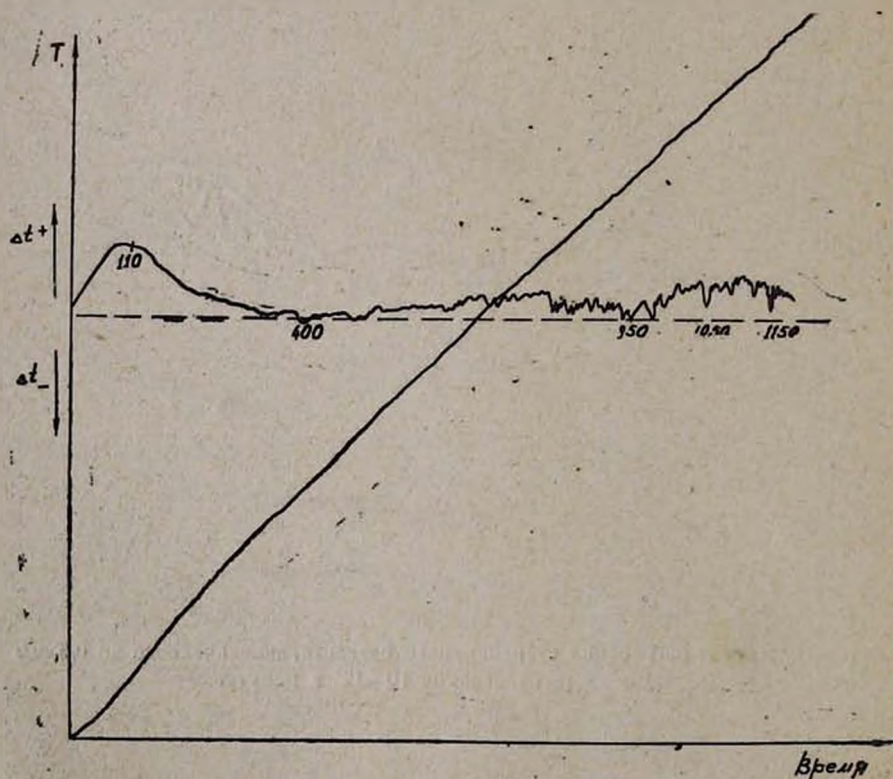


Рис. 4. Кривая нагревания естественного измельченного базальта. Скорость нагревания 8—10 °C в минуту.

а) Положение термического эффекта исследуемой базальтовой стекломассы сильно зависит от скорости нагрева и почти не зависит от размера зерен. При медленном нагревании термические эффекты смещаются в сторону более низких температур и бывают более пологими, а при быстром нагревании — в сторону более высоких температур и бывают более острыми.

б) Термический эффект эндотермического характера для всех видов исследуемых базальтов замечается при 115° и продолжается до 450°C. При этом наблюдается некоторое выделение газов, заметное при стекло-видном базальте и незначительное при естественном.

в) При температурах от 450 до 600°C какого-либо резкого изменения термического эффекта как в перекристаллизованной, так и в базальтовой стекломассе не наблюдается. По всей вероятности при этих температурах происходит выравнивание внутренних натяжений стекловатого базальта.

г) При 570—650°C замечается новый термический эффект, также эндотермического характера, совпадающий с интервалом температуры размягчения стекловатого базальта [4, 5]. Такого изменения не видно на диаграмме естественного образца базальта.

д) Следующим важным температурным интервалом является начало деформации базальтовой стекломассы. Этот термический эффект показан на термограмме в интервале 750—780°C.

е) В интервале температур 780—925° происходит сперва постепенное, затем резкое повышение термического эффекта, показывающее характер изменения, происходящего в самой массе при ее постепенном нагревании; в этом интервале происходит фарфоровидная или скрытая кристаллизация [3, 6, 7].

ж) В температурном интервале 925—1050°C замечается новый экзотермический эффект, соответствующий процессу образования крупнокристаллической структуры базальта [3].

з) Термические эффекты образцов, изготовленных в восстановительной среде (рис. 3, пункт), более резкие, чем термические эффекты образцов, изготовленных в обычных условиях.

Определение изменений удельных весов перекристаллизованных или нагретых при разных температурах базальтовых стекломасс дает возможность не только правильно вести технологические процессы перекристаллизации, способы литья и обжига расплавленной и переохлажденной массы, но и выяснить связь между процессом изменения структуры и температурой обжига или перекристаллизации.

Определение удельного веса исследуемых базальтов произведено на измельченных до порошкообразного состояния и высушенных до 100° в течение одного часа образцах как базальтовой стекломассы, так и перекристаллизованных, полученных при разных температурах и после их замораживания, пикнометрическим методом, с последующей поправкой на истинный удельный вес по формуле:

$$D_T = \frac{P}{P_b} (d_t - \rho) + \rho,$$

где D_t — удельный вес образца, P — вес базальта в воздухе, P_b — кажущийся вес воды в объеме базальта, d_t — плотность воды при температуре наблюдения, $t = 27^\circ\text{C}$ ($d_{t27^\circ} = 0,99554$), ρ — плотность воздуха при температуре наблюдения ($\rho_t = 0,00913$).

В таблице 2 приведены средние результаты трех измерений истинных удельных весов разных базальтов, полученных при различных температурных условиях и продолжительности в один час.

Таблица 2

Изменения удельных объемов стекловатого базальта в зависимости от температуры обжига

Определение	Естественный базальт	Плавленный стекловатый, не обожженный	Базальт, обожженный при температурах $^\circ\text{C}$								
			стекловидный		фарфоровидный			полнокристаллический			оплавленный
			500	700	800	850	900	950	1000	1050	
Уд. вес	2,966	2,540	2,648	2,843	2,859	2,748	2,807	2,873	2,873	2,983	2,784
Уд. объем		0,3937	0,377	0,352	0,350	0,364	0,356	0,348	0,348	0,3352	0,359

По данным таблицы 2 составлена диаграмма, показанная на рис. 5, где на абсиссе отложена температура, а на ординате — удельные веса базальтов.

Полученные данные показывают, что объем стекловатого базальта после полной перекристаллизации уменьшается по сравнению со стекловатым состоянием почти на 17%, тогда как у некоторых окислов изменение объема составляет почти 60%.

Как показывает рисунок 5, удельный вес обожженного стекловатого базальта при температурах до 500° увеличивается лишь на 4,2%, в темпе-

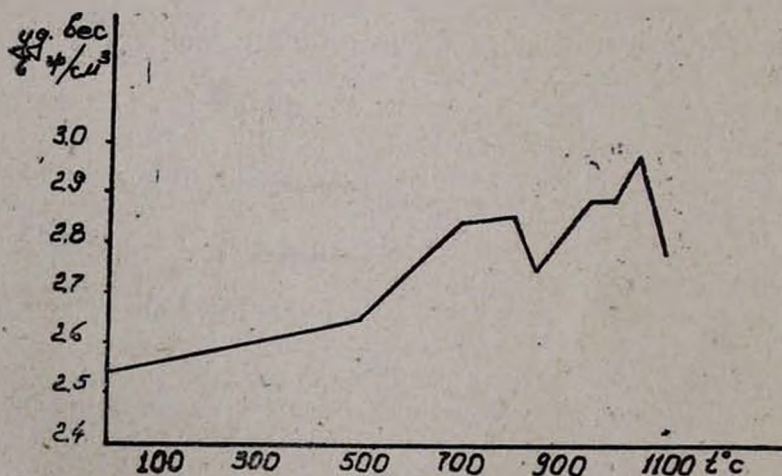


Рис. 5. Зависимость удельного веса обожженных базальтов от температуры нагрева (отжига).

ратурном интервале 500—700° происходит резкое увеличение удельного веса, в температурном интервале 700—800°C увеличение замедляется, а при 800—850° происходит его частичное уменьшение. При этих температурах, как показано нами ранее [3, 7], завершается образование, фарфоровидной кристаллизации. В температурном интервале 850—1050°, в результате перехода фарфоровидного состояния в крупнокристаллическое (или полнокристаллическое), удельный вес базальта снова резко увеличивается, а с температуры 1950°— начинает постепенно уменьшаться. С этой температуры начинается оплавление перекристаллизованного базальта.

При сопоставлении наших данных с результатами dilatометрических измерений Волоровича и др. [8, 9] для ряда базальтов (Армении и Закавказья), становится очевидным, что базальты при полном стекловидном состоянии, в виде переохлажденной массы, и базальты в жидком состоянии имеют почти одинаковые удельные объемы. Полученные значения удельного объема: 0,393 для необожженной переохлажденной стекломассы и 0,377 для обожженной при температуре 500° базальтовой стекломассы, находятся в хорошем согласии с данными указанных авторов для базальтового расплава 0,385—0,392 при температурах 1350—1400° и 0,377—0,380 при 1100—1200°.

Таким образом, в процессе медленного охлаждения расплавленной базальтовой стекломассы до 1200° еще не возникают сильно заметные перерупировки отдельных составных частей. Как полученные данные, так и работа Волоровича [8] подтверждают тот факт, что в температурном интервале 1100—1200°C происходит заметное изменение ряда физико-химических свойств расплавленных базальтов. Такой вывод находится в хорошем согласии с нашими данными по перекристаллизации различных базальтов [3, 4].

Следовательно можно считать, что существует определенное соответствие между термическими изменениями удельных весов стекловатого базальта и его термограммой. Эти изменения строго связаны с теми структурными образованиями, которые имеют место при перекристаллизации базальта.

Исследование удельных объемов позволяет определить изменение объемных весов базальта при переходе от одного кристаллического состояния в другое или, наоборот, при переходе в стекловатое состояние.

а) При плавлении крупнокристаллического базальта происходит увеличение удельного объема на 12,65%.

б) При перекристаллизации стекловатого базальта в фарфоровидную удельный объем сокращается на 3,57%.

г) При переходе фарфоровидного базальта в крупнокристаллическую разновидность объем сокращается на 8,56%.

Усадка плавленного и перекристаллизованного базальта нами определялась и по следующему методу: начальный объем базальтового стекла 308 см³, после перекристаллизации (при 1000° и продолжительности 2 часа) 285 см³, т. е. изменение объема или усадка составила 7,07%.

По данным ряда исследователей [1, 3, 6] для диабазов усадка находится в пределах 8,4—9,2%.

В ы в о д ы

1. Термографическим методом исследован процесс перекристаллизации стекловатых и естественных базальтов, причем установлен ряд экзотермических и эндотермических процессов, происходящих при нагревании базальтовой стекломассы.

2. Исследована температурная зависимость изменения удельного веса стекловатого базальта в интервале от 500 до 1100°C.

3. Приведено сопоставление результатов термографических исследований с результатами изменения удельного веса стекловатого базальта и дано объяснение температурного эффекта с одновременным учетом данных, полученных статическим методом.

4. Определены и вычислены возможные объемные изменения при переходе стекловатых базальтов в фарфоровидную и полнокристаллическую разновидности и наоборот.

5. Установлено, что при переходе стекловатого базальта в фарфоровидный удельный объем базальта несколько увеличивается.

6. Установлено, что допустимым нижним предельным температурным интервалом для ведения процесса перекристаллизации базальта является 500—600°, а верхним — 1100—1200°C.

Химический институт Академии наук
Армянской ССР

Поступило 10 VII 1955

Ս. Վ. Ս. Բրախմալյան

ՀԱՆՎԱԾ ԱՊԱԿԵՆՄԱՆ ԵՎ ՎԵՐԱԲՅՈՒՐԵՂԱՑՐԱԾ ԲԱԶԱԼՏԻ ՖԻԶԻԿԱ-ԲԻՄԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱԱԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Հաղորդում IV. Բազալտի վերաբյուրեղացման պրոցեսի ուսումնասիրությունը
բերմոգրաֆիկ եղանակով և տեսակարար կշռի փոփոխությունների չափման միջոցով

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Նախորդ հաղորդումներում նկարագրված եղանակով ստացվել է հալված և գերսառեցված բազալտ-ապակու զանգված: Պատրաստված նմուշների ֆիզիկական բաղադրությունը և ստացման պայմանները եղել են միևնույնը, ինչ որ նախորդ ուսումնասիրություններում օգտագործված բազալտ ապակիների դեպքում: Այս նմուշները ենթարկել ենք թերմոգրաֆիկ ուսումնասիրման, ինչպես նաև բովել տարբեր ջերմաստիճաններում՝ մեկ ժամ տևողությամբ և ապա հանկարծակի սառեցնելուց հետո պիկնոմետրիկ եղանակով որոշել նրանց տեսակարար կշիռները: Նույն եղանակով ուսումնասիրել ենք նաև բնական բազալտի նմուշները: Պարզվել է, որ բազալտ-ապակու աստիճանական բովման ժամանակ տեղի են ունենում մի քանի բնական թերմոգրաֆիկ և էնդոթերմիկ պրոցեսներ: Այս պրոցեսների ընթաց-

քում առաջացած ջերմային էֆեկտները լավ համապատասխանում են բազալտ-ապակու կառուցվածքում տեղի ունեցող փոփոխություններին՝ ջրազրկմանը, կլանված գազերի անջատմանը, փափկման ջերմային միջակայքին, ֆարֆորատեսքին, ինչպես և լրիվ բյուրեղական կառուցվածքի անցման պրոցեսներին:

Ներկա ուսումնասիրությունը ստացված տվյալները լրիվ հաստատում և լրացնում են մեր նախորդ հոդվածներում հաղորդածները: Մի անգամ ևս հաստատվում է, որ ֆարֆորատեսքի բազալտներն առաջանում են բազալտ-ապակին $800-925^{\circ}$ -ում, իսկ լրիվ բյուրեղական տեսակները՝ $950-1050^{\circ}$ -ում թրծելիս:

Տարբեր ջերմաստիճաններում թրծված բազալտ-ապակիների տեսակարար կշռի փոփոխությունները նույնպես խիստ կապված են այդ տեսակների կառուցվածքի հետ և նմանապես արտացոլում են նրանց ներքին կառուցվածքը: Այդ կապը ցույց է տրված մեր ներկա աշխատանքում:

Հիմնվելով թրծված բազալտների տեսակարար կշիռների փոփոխման վրա, հաշվել ենք մի կառուցվածքային վիճակից մյուսին անցման ժամանակ տեղի ունեցող ծավալային փոփոխությունները: Մեր ստացած տվյալները համապատասխանում են տարբեր ծավալաչափական եղանակով այլ հեղինակների ստացածներին:

Հաստատված է բազալտ-ապակիների թրծման ժամանակ ծավալի փոփոխման աննորմալ երևույթի առկայությունը, որը տեղի ունի թրծված բազալտ-ապակուց ֆարֆորատեսքի անցման ժամանակ:

Ելնելով ուսումնասիրության տվյալներից, արել ենք այն եզրակացությունը, որ բազալտների թրծման-վերաբյուրեղացման ներքին սահմանային ջերմաստիճանը պետք է ընդունել $500-600^{\circ}$, իսկ վերին սահմանայինը՝ $1100-1200^{\circ}$ -ը:

ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Гинзбург, Экспериментальная петрография, изд. ЛГУ, 1951.
2. Труды третьего и четвертого совещаний по экспериментальной минералогии и петрографии, Изд. АН СССР, 1939 и 1951; В. А. Кузнецов, Кристаллы и кристаллизация, ГИЗ. техн. теор. лит., Москва, 1953.
3. А. В. Абрамян, Кандидатская диссертация, Ереван, 1952.
4. А. В. Абрамян, Изв. АН АрмССР, IX, № 2, 13 (1956).
5. А. В. Абрамян, Изв. АН АрмССР, IX, № 8, 17 (1956).
6. Л. А. Ротиняц и М. Г. Манвелян, Минеральное сырье, № 12, 17, 24 (1935).
7. Л. А. Ротиняц и А. В. Абрамян, Минеральное сырье, № 10, 45—57 (1936).
8. М. П. Вологович, Д. М. Толстой, Л. М. Кочеткин, ДАН СССР, 1, 333 (1936).
9. М. Р. Volorovich, А. А. Leonteva, Z. anorg. allg. Chem., 225. 327 (1935).