ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ՏԵՂԵԿԱԳԻՐ
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР
Քիմիական գիտ. սերիա X, № 4, 1957 Серия химических наук

А. В. Абрамян

Исследование физико-химических свойств расплавленного переохлажденного, стекловидного и перекристаллизованного базальтов

Сообщение V. Исследование термических свойств расплавленного переохлажденного и перекристаллизованного базальтов при высоких температурах.

Термические свойства базальта являются одним из важных параметров, определяющих направление и отрасли его применения в народном хозяйстве. Исследование термических свойств базальта дает возможность изучать одновременно условия процесса остывания и кристаллизации, а также петрогенезис базальтической магмы.

Изучением физико-химических свойств базальта (термического расширения, температурного интервала размягчения и деформации, вязкости в интервале размягчения), а также дифференциальным термическим анализом был установлен [1—4] ряд особых температурных точек, являющихся важными и определяющими процесс перекристаллизации базальтового расплава, и структурные изменения, связанные с термической обработкой базальтов.

На основании указанных работ, при нагревании базальтовой стекломассы, установлены следующие переходные температуры:

1) температура начала размягчения 620—625 °С;. 2) температура деформации 760—775°; 3) начало фарфоровидной перекристаллизации 800°; 4) температура превращения стекловидного базальта в фарфоровидное состояние 850°; 5) интервал образования и устойчивости фарфоровидной разновидности перекристаллизации 800—900°; 6) переходная температура или температура превращения фарфоровидной структуры в полнокристаллическую 950°; 7) температурный интервал устойчивости полнокристаллической разновидности базальта 900—1050°; 8) начало оплавления перекристаллизованной полнокристаллической разновидности базальта 1100°.

Исследование тепловых эффектов, сопровождающих указанные переходные состояния и превращения, дает ряд практических данных и приводит к теоретическим выводам, касающимся как структурных изменений сложных силикатных многокомпонентных систем, так и теории стеклообразования и силикатообразования. Эти исследования одновременно помогут выявить ряд практических моментов устойчивости и равновесия сложных силикатных систем, какими являются базальты или подобные им горные породы.

Из термических свойств базальтов данной работой нами изучены: удельная теплоемкость, теплота превращения и термическая устойчивость.

Методика и аппаратура исследования удельной теплоемкости ереванского базальта

Теплоемкость базальта нами определена по методу смешивания в адиабатическом калориметрическом сосуде.

Кусочек базальта весом до 20 *г* нагревался в трубчатой электропечи до заданной температуры и выдерживался при ней 15—20 минут; затем при помощи специального устройства опускался в калориметрический сосуд. Перед испытанием поверхность исследуемого куска базальта обрабатывалась разбавленной соляной кислотой и водой, затем этиловым спиртом. Водяной коэффициент калориметра был определен с помощью электролитически чистых меди и цинка: среднее цифровое значение его в температурном интервале 0—450 °С равнялось W_{H_2O}=3—3,2 *г*. Измерение температуры калориметра производилось термометром Бекмана с точностью до 0,001°, а температура электропечи измерялась платино-платинородиевой термопарой.

Предметом исследования служили: а) стекловидный базальт, не претерпевший отжига; б) фарфоровидный базальт, полученный после перекристаллизации стекловидного базальта в температурном интервале 800—850° в течение 3—4 часов; в) полнокристаллический базальт, перекристаллизованный в температурном интервале 950—1000° в течение 3—4 часов; г) естественный базальт.

Химический состав исследуемых базальтов описан ранее [1—4].

Экспериментальные данные и анализ полученных результатов

Результаты измерения теплоемкостей исследуемых базальтов приведены в таблице 1.

Таблица 1

Разновидности базальта	100°С	300°С	500°С	700°С	800°С	900°С	1000°С	1100°С
Стекловидный	0,210	0,227	0,247	0,277	0,300	0,266	0,278	0,278
Фарфоровидный	0,197	0,220	0,244	0,266	0,296	0,254	0,268	0,270
Полнокристаллический .	0,187	0,215	0,227	0,250	0,267	0,246	0,256	0,270
Естественный	0,200	0,212	0,216	0,225	0,236	0,249	0,260	0,273

На приводимом ниже рисунке изображен график зависимости теплоемкости различных кристаллических разновидностей базальта от температуры, составленный на основании полученных экспериментальных данных. Эта зависимость выражена в виде нижеследующих формул:

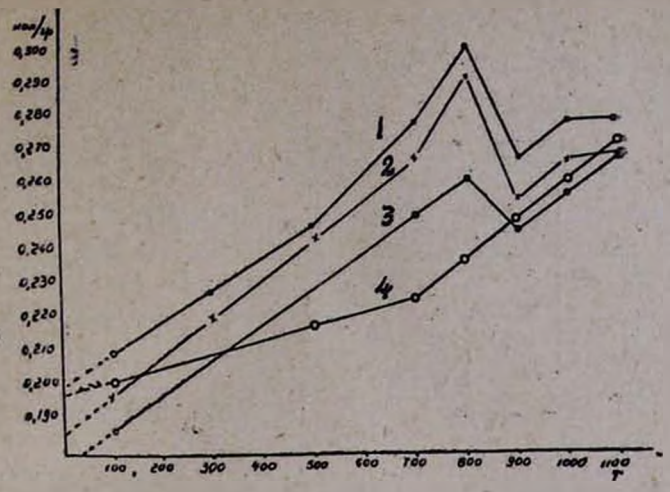

График зависимости теплоемкости различных базальтов от температуры нагрева. 1—стекловидный, 2—фарфоровидный, 3—полнокристаллический, 4—естественный.

1) для стекловидного базальта

$$C_{p0-800} = 0{,}1762 + 6 \cdot 10^{-5}\, T + 4{,}5 \cdot 10^{-3}\, T^2 \qquad (1)$$

Выше 800° теплоемкость изменяется почти как у остальных разновидностей, так как в этом температурном интервале происходит кристаллизация стекловидного базальта;

2) для фарфоровидного базальта температурная зависимость теплоемкости имеет вид:

$$C_{p0-700} = 0{,}154 + 11{,}5 \cdot 10^{-5}\, T \qquad (2)$$

Выше 850° также происходит перекристаллизация, благодаря чему теплоемкость образца также принимает почти те значения, которые присущи естественному или полнокристаллическому образцу;

3) температурная зависимость теплоемкости полнокристаллической разновидности выражается формулой:

$$C_{p0-700} = 0{,}146 + 11 \cdot 10^{-5}\, T \qquad (3)$$

4) теплоемкость ереванского естественного базальта в зависимости от температуры имеет вид:

$$C_{p0-700} = 0{,}185 + 4 \cdot 10^{-5}\, T \qquad (4)$$

а выше 800°С

$$C_{p\ 800-1200} = 0{,}108 + 0{,}12 \cdot 10^{-5}\, T \qquad (5)$$

Одновременно из таблицы видно, что все кристаллические виды базальта выше 1100° начинают плавиться.

Для сравнения в таблице 2 показана зависимость удельной теплоемкости сиракузского базальта и онежского диабаза от температуры.

Таблица 2

Теплоемкость базальта и диабаза по данным различных авторов

Температура в °С	C_p базальта по Пиранн [5]	Температура в °С	C_p диабаза по Гинзбергу [7]
20—470	0,19	20—800	0,212
470—750	7,243	20—1169	0,229
750—880	0,626	20—1200	0,244
880—1190	0,323	20—1320	0,286

Из приведенной таблицы видно, что:

а) удельная теплоемкость ереванского базальта при низких температурах несколько выше, чем у других базальтов;

б) градиент изменения теплоемкости ереванского базальта меньше, чем у других базальтов;

в) для изученных нами разных видов базальтов, а также для сиракузского базальта удельная теплоемкость быстро и скачкообразно увеличивается при 700—750°. Для крупнокристаллической разновидности и для диабазов такое изменение замечается только при 1100—1150°—факт, хорошо согласующийся с указанными нами переходными точками;

г) удельная теплоемкость исследуемых базальтов при 1200° стремится к одному общему значению;

д) сопоставление данных таблицы 2 с нашими показывает их хорошее совпадение.

Определение теплоты плавления, кристаллизации и превращения ереванского базальта

Скрытая теплота плавления и теплота превращения или перекристаллизации базальта нами определены по методу растворения измельченного базальтового порошка (до помола, нужного для химического анализа, так как более крупные частицы не дали эффективных результатов и растворились не полностью) в смеси 20% растворов фтористоводородной и хлористоводородной кислот.

Определение теплоты растворения базальтового порошка произведено в адиабатическом калориметре смешения. Измерение температуры производилось термометром Бекмана, а процесс растворения порошков—в платиновом тигле емкостью до 30 *мл*, снабженном мешалкой из платины, помещенном в ультратермостате, отрегулированном на 25°. Перемешивание производилось с помощью электромотора с 60 об/мин. Платиновый тигель помещался непосредственно в подвешенную корзинку, сплетенную из шелковой хирургической нити.

Навеска и смесь кислот, а также количество воды, взятой для растворения, всегда были постоянными и, соответственно, равными 0,1000 *г*, 10 *мл* 20% фтористоводородной и хлористоводородной кислот и 150—200 *мл* воды.

Водяной коэффициент калориметра определялся измерением выделяющейся теплоты при растворении чистой окиси кальция, полученной после полной термической диссоциации известняка марки „ЧДА" и был равным 46 *кал*. Теплота растворения определялась для тех же образцов, для которых были определены теплоемкости.

В таблице 3 приведены экспериментальные данные по теплотам растворения различных краталлических разновидностей и стекловидного базальта.

Таблица 3

Теплота растворения различных разновидностей базальта в *г/кал*

Базальты			
естественный	стекловидный	фарфоровидный	полнокристаллический
753,80	842,60	801,20	733,10

Вычисление теплоты превращения различных разновидностей базальтов

Теплоты превращения и плавления различных базальтов можно получить подставляя полученные данные теплоты растворения в известное уравнение:

$$\overline{K}_{T_s} = (\overline{Q}_a - \overline{Q}_к) + (t_s - t_1)(c_a - c_к), \qquad (6)$$

где $\overline{K}_{T_s}$ — скрытая теплота плавления или превращения при t_s перехода, $\overline{Q}_a$ — теплота растворения аморфного (стеклообразного, фарфоровидного) вещества при t_1, $\overline{Q}_к$ — теплота растворения кристаллического вещества при t_1, t_s — температура плавления или превращения, t_1 — температура растворения, C_a — средняя теплоемкость вещества в аморфном (стеклообразном, фарфоровидном) состоянии, $C_к$ — средняя теплоемкость вещества в кристаллическом состоянии между t_a и t_1.

Расчетные данные теплоты превращения приведены в таблице 4.

Таблица 4

Теплота превращения различных разновидностей ереванского базальта

Переходное состояние	ΔQ *кал/г*	ΔS *кал/г* градус
Стекловидный-полнокристаллический	128,50	0,110
Фарфоровидный-полнокристаллический	78,9	0,067
Стекловидный-фарфоровидный	47,5	0,040
Стекловидный-естественный	109,5	0,091
Естественный-полнокристаллический	19,2	0,016

Теплота плавления естественного базальта по Дэли [6] равна 130 *кал/г*, что хорошо совпадает с данными, полученными нами (109,5—128,5 *г/кал*).

Определение термической стойкости или теплостойкости

Теплостойкость базальтовых изделий была определена по числу повторных нагревов и охлаждений (теплосмен). Наивысшая температура, при которой наблюдалось макроскопически видимое разрушение, растрескивание, принималась за температуру термостойкости данной разновидности базальта. Скорость нагревания образцов, регулировка режима нагрева, а также измерение температуры электропечи производились как было указано в предыдущих наших работах [1—4].

Теплостойкость была определена для тех же образцов, для которых определялись и другие физико-химические свойства. В таблице 5

Таблица 5

Теплостойкость базальтов

Разновидность базальтов	Теплосмены			
	до 500°С	до 700°С	до 900°С	до 1000°С и выше
естественный ереванский	выдерживает больше 20 теплосмен	выдерживает больше 20 теплосмен	выдерживает больше 15 теплосмен	хорошо выдерживает нагрев до 1000°; при 1220° сразу растрескивается на мелкие куски. При 1150° становится хрупким и от слабого удара разрушается.
стекловидный (необожженный)	выдерживает при 200 - 250° только одну теплосмену	—	—	—
стекловидный (обожженный)	выдерживает 4при 300—450 с—5 теплосмен	—	—	—
фарфоровидный (необожженный)	при 500° выдерживает 8 теплосмен. Растрескивается при 500° после 7 теплосмен	выдерживает при 800° 3—4 теплосмены	разрушается после одной теплосмены при 900—925°	—
полнокристаллический (необожженный)	выдерживает больше 20 теплосмен	выдерживает больше 20 теплосмен	хорошо выдерживает больше 15 теплосмен и не растрескивается	выдерживает три теплосмены при 1000°. При 1150° сразу растрескивается

приведены данные по теплостойкости исследуемых образцов базальта. Эти результаты показывают, что:

1) естественный ереванский базальт с 1150° становится хрупким (при опускании в воду). Появление заметных трещин наблюдается (невооруженным глазом) только при 1200°; 2) стекловидный базальт без отжига разрушается при 200°, а обожженный образец—только при 250—300°; 3) при фарфоровидной разновидности, если обогрев начинается сразу от 200 и постепенно поднимается до 500°, то разрушение происходит при 560°. При быстром переходе от начальной точки нагревания можно дойти до 700° и только тогда происходит разрушение. До 700° фарфоровидная разновидность выдерживает около 6—7 теплосмен, при 800°—только три, а при нагревании до 900°—только одну теплосмену. Таким образом, можно предполагать, что внутреннее изменение в образцах фарфоровидного базальта ниже 900° выражается слабо, вследствие чего при этих температурных условиях не происходит сильного механического разрушения исследуемых образцов. При этой температуре фарфоровидная структура является устойчивой; 4) крупнокристаллическая структура до 1000° выдерживает более чем 10 теплосмен. Растрескивание образцов замечается только при 1000° после трех теплосмен. При 1150° разрушение происходит сразу. Все эти данные хорошо согласуются с данными по теплоемкости и другим физико-химическим свойствам для тех же образцов [1—4].

Известно, что термическая стойкость зависит от ряда факторов: коэффициента расширения, прочности на разрыв и модуля упругости. Эта зависимость выражается формулой (7):

$$p = \frac{1}{2}\alpha E t \qquad (7)$$

где p — прочность стекла против разрушения при нагревании или разрушающее усилие, α — линейное расширение при температуре начала разрушения; $\alpha_{250} = 57 \cdot 10^{-7}$, E — модуль упругости для исследуемого базальта $= 1{,}11 \cdot 10^{6}$.

Подставляя значения соответствующих величин для ереванского стекловидного базальта, получаем:

$$p = \frac{1}{2}\alpha E t \text{ или } t = \frac{2p}{\alpha E} = \frac{2 \cdot 822}{5{,}7 \cdot 10^{-6} \times 1{,}11 \cdot 10^{6}} = 262°.$$

По данным других авторов [8, 9], термостойкость стекол может быть рассчитана по формуле:

$$t - t_0 = \frac{2p_{изг}(1-\sigma)}{\alpha E} \text{ или } t = \frac{2p_{изг}(1-\sigma)}{\alpha E} + t_0 \qquad (8)$$

где t — температура нагревания, t_0 — температура охлаждения, α—коэффициент термического расширения, σ — коэффициет Пуассона для

исследуемого базальта (принимае м 0,26), $p_{изг}$ — сопротивление изгибу 822 *кг/см*², E— модуль упругости $1{,}1 \cdot 10^6$.*

Подставляя значения соответствующих величин из наших исследований для стекловидной разновидности базальта в формулу (7), получаем:

$$t - t_0 = \frac{2p_{изг}(1-\sigma)}{\alpha E} = \frac{2 \times 822(1-0{,}26)}{5{,}7 \cdot 10^{-6} \times 1{,}1 \cdot 10^6} = 194°.$$

Из вычисленных данных видно, что формулы (7) и (8) хорошо отражают экспериментальные данные, полученные нами при допущении, что формула (7) применима для обожженного стекловидного базальта, а формула (8)—для необожженного. Проверка формулы Винкельмана и Шотта

$$k = \frac{p}{\alpha E}\sqrt{\frac{\lambda}{Cd}} = \frac{822}{1{,}1 \cdot 10^6 \cdot 5{,}7 \times 10^{-6}}\sqrt{\frac{0{,}850}{0{,}225 \times 2{,}54}} = 161{,}13°$$

где λ — 0,850 *кал*/градус, C — теплоемкость, $C_{250} = 0{,}225$ *кал/г* градус, d — уд. вес при 250° = 2,54, для указанных целей дала очень приближенные результаты (161°С)—факт, хорошо согласующийся с данными других авторов, полученными для обычных стекол.

На основании вышеизложенного заключаем, что охлажденные или неполнокристаллические базальты являются нестабильными модификациями и при изменении температуры или другого фактора должны произойти внутренние структурные изменения, которые при различных температурах для различных разновидностей базальта бывают разными и зависят от термического прошлого исследуемого образца.

Выводы

Из термических свойств базальтов исследованы: теплоемкость от комнатной температуры до 1100°С, теплоты растворения, теплоты плавления и превращения из одной разновидности в другую и термическая устойчивость. При этом установлено:

1. Термические свойства различных по структуре базальтов, в зависимости от структуры и от термической обработки, резко меняются. Почти все структурные разновидности базальта при 700° дают излом. В интервале 700—1000° в результате происходящих в базальтовой массе структурных изменений происходят соответствующие изменения также в термических свойствах.

2. При переходных температурах наблюдается резкое изменение исследуемых свойств. При переходе новой разновидности исследуемого базальта в другую термические свойства постепенно приближаются к таковым, характерным для данного вида базальта.

3. Установленные переходные точки хорошо согласуются с теми, которые были нами определены другим путем при изучении дру-

* Значения р и Е по нашим измерениям; из неопубликованных данных.

гих физико-химических свойств вышеуказанных разновидностей базальтов.

4. Перекристаллизация естественного базальта в природных условиях происходила при температуре не выше 950°; он является менее устойчивой формой, чем полнокристаллический, искусственно перекристаллизованный базальт.

Химический институт
АН АрмССР

Поступило 20 V 1956

Ա. Վ. Աբրահամյան

ՀԱԼՎԱԾ ԳԵՐՍԱՌԵԶՐԱԾ ԱՊԱԿԵՆՄԱՆ ԵՎ ՎԵՐԱԲՅՈՒՐԵՂԱԾՐԱԾ ԲԱԶԱԼՏՆԵՐԻ ՖԻԶԻԿԱ-ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Հաղորդում V: Հալված գերսառեցրած և վերաբյուրեղացրած բազալտների ջերմային ճառկուբյուցների ուսումնասիրությունը բարձր ջերմաստիճաններում

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Մեր նախորդ հոդվածներում ցույց է տրված, որ բազալտ ապակիները տաստիճանաբար Թրծելիս ենթարկվում են ներքին կառուցվածքային փոփոխությունների և տարբեր ջերմային պայմաններում ստանում են այլ ֆիզիկական և քիմիական հատկություններ։

Մենք նպատակահարմար համարեցինք ուսումնասիրել նախորդ հոդվածներում նշված անցումային ջերմաստիճանները զուգակցող ջերմային էֆեկտները և դրանց հիման վրա ցույց տալ բարդ սիլիկատային սիստեմներում տեղի ունեցող կառուցվածքային փոփոխությունների հավասարակշռման և կայունացման պայմանները և նրանցից բխող պրակտիկ միջոցառումները։

Ներկա հոդվածում բերված են ապակենման, ֆարֆորատեսքի, բնական և վերաբյուրեղացրած բազալտների ջերմունակության, մի վիճակից մյուսին անցման, Թաքնված ջերմությունների, ինչպես նաև ջերմադիմացկունության ուսումնասիրությունների արդյունքները։ Ցույց է տրված, որ ուսումնասիրման ենթակա ջերմային հատկությունները, ինչպես և նրանց զուգակցող մյուս ֆիզիկական և քիմիական հատկությունները տվյալ ջերմաստիճաններում ենթարկվում են խիստ փոփոխման։ Տարբեր կառուցվածքային տեսք ունեցող բազալտները Թրծմամբ ձեռք են բերում միևնույն մեծությունն ունեցող ֆիզիկական ու քիմիական հատկությունները։

Ելնելով ուսումնասիրության տվյալներից, արել ենք այն եզրակացությունը, որ բնության մեջ բազալտների բյուրեղացումը տեղի է ունեցել մոտավորապես 950° C-ի շուրջը և որ բնական բազալտները ֆիզիկա-քիմիական հավասարակշռման տեսակետից ավելի քիչ կայուն են քան, ավելի բարձր ջերմաստիճանում վերաբյուրեղացրած բազալտները։

ЛИТЕРАТУРА

1. *А. В. Абрамян*, Изв. АН АрмССР, серия ФМЕТ наук, 9, № 2, 13 (1956).
2. *А. В. Абрамян*, Изв. АН АрмССР, серия ФМЕТ наук, 9, № 8, 17 (1956).
3. *А. В. Абрамян*, Изв. АН АрмССР, СХН, 10, 181, (1957).
4. *А. В. Абрамян*, Изв. АН АрмССР, СХН, 10, 39 (1957).
5. *А. С. Гинзберг* и *Ф. Г. Симонов*, Минеральное сырье, 3, 19 (1936).
6. *К. А. Дэли*, Изверженные породы и глубинные земли, Москва—Ленинград, 1936 г.
7. *Michelo-Samsoen*, Ann. de Phys., (6) 9, 35 (1928).
8. *Г. П. Ефимов*, *В. Н. Григорович*, Минеральное сырье, 8—9, 21 (1928).
9. Технология стекла, под ред. И. И. Китайгородского, Промстройиздат, Москва, 1951 г. стр. 73.