

Přehledný referát

PETRURGIE — NAUKA O TAVENÍ HORNIN

JAN VOLDÁN

Státní výzkumný ústav sklářský, 501 92 Hradec Králové, Škroupova 957

ÚVOD

Po první světové válce vznikla ve Francii nová průmyslová technologie — tavení hornin. Tato technologie, jejíž odlitky se uplatňují především jako výborný oděruvzdorný materiál, se postupně rozšířila do řady zemí a využívala stále širší surovinovou základnu. Tak vzniká celé průmyslové odvětví: kamenolictví či petrurgie.

Slovo petrurgie je utvořeno z řeckých slov — „petros“ (skála, kámen) a „ergos“ (konání) — jakožto analogický výraz k pojmu metalurgie a značí nauku o tavení hornin. Byla podána řada návrhů definice pojmu petrurgie [1]—[5], které se navzájem příliš neliší. Podle Konty [2] je to nauka o vlastnostech tavených hornin, o všech pochodech probíhajících při jejich výrobě a o zařízení při zpracování suroviny a při výrobě odlitků z tavených hornin. Ve smyslu této definice shromažďuje petrurgie poznatky o výrobě tavených hornin, o vhodných křemičitanových surovinách, o jejich postupu zpracování až ke konečným výrobkům a o vlastnostech získaných hmot.

Dominantní vlastností krystalovaných tavených hornin je jejich oděruvzdornost; tou podstatně předčí i legované oceli. Jejich použitím v prostředí zvýšené abraze (např. při dopravě tvrdých hmot) se uspoří deficitní kovy, které by jinak přišly nazmar. V tom spočívá jejich národohospodářský význam, který u nás je zvyšován ještě tím, že máme dostatek levných a hodnotných surovin a velkou část produkce vyvážíme. Proto je třeba petrurgii věnovat zvýšenou pozornost

HISTORICKÝ PŘEHLED TAVENÍ HORNIN

Počáteční petrologické zkoušky

První pokusy o tavení hornin byly čistě vědeckého charakteru. Jejich cílem bylo studium magmatu a jeho krystalizace.

Prvá zmínka o tavení hornin pochází z roku 1777, kdy d'Arcel zkoušel tavení čediče v peci pro vypalování porcelánu a získal černé sklo.

Při zkouškách tavení bázičských hornin v grafitovém kelímku zjistil Hall [6], že čedič se taví poměrně snadno, získá se pohyblivá tavenina, která při pomalém ochlazování ztuhne ve skelnou hmotu se stopami krystalické struktury.

Tavení čediče ve větším měřítku (cca 700 liber) uskutečnil Watt [7] a později též Bischof [8]. Při pomalém ochlazování se dosáhlo značně vysokého stupně krystalizace (sférolitická a paprscitá textura, až drobné krystalky pyroxenu). Mikroskopický charakter získaných hmot se již blíží nynějšímu průmyslově tavenému čediči. Tím byla ověřena možnost získání umělé krystalovaných hornin.

Fouqué a Michél-Lévy [9] studovali možnost syntézy umělých hornin. K tavení nepoužívali chemikálií, nýbrž vhodné mícháných minerálů, a podařilo se jim umělé připravit téměř všechny horniny sopečného původu pouze správně vedeným režimem tavení a ochlazování taveniny bez působení plynů a jiných utajených činitelů, jak předpokládali někteří tehdejší badatelé.

Velký význam mají práce Morozewicze [10], který provedl četné syntézy minerálů a hornin ve velkém, ve sklářské peci. Při velmi pomalém ochlazování (1—3 týdny) se mu podařilo získat značné velké krystaly, které bylo možno dokonale opticky vyšetřit. Při syntéze řady hornin se snažil nalézt podmínky vylučování minerálů z hlediska různé koncentrace jednotlivých složek.

Rovněž řada dalších autorů se zabývala tavením směsí minerálů či hornin. Tak např. Doelter a spol. [11] porovnávali syntetické taveniny s roztavenými horninami a v některých případech získali odlišné výsledky:

Řada autorů se zabývala tavením horninových směsí, případně tavením hornin s přísadami fluoridů, chloridů, wolframanů apod.

Tyto velmi četné práce počátkem 20. století vyústily jednak ve studium fázových diagramů silikátových soustav, jednak ve studium sledu vylučování minerálů z magmatu. V tomto směru si získali největší zásluhy Bowen [12], Schairer [13], Osborn [14], Daly [15], Yoder a Tilley [16] a další pracovníci Geophysical Laboratory Carnegie Institution ve Washingtonu.

Zásadní důležitosti z petrugického hlediska je Bowenovo reakční schéma o vylučování minerálů z magmatu a čtyř až pětisložkové diagramy hlavních horninotvorných kyslíčků či minerálů, jako např. soustava albit—anortit—diopsid.

Prvé snahy o praktické využití horninové taveniny

V roce 1852 byl udělen Adcockovi [17] patent na tavení čedičů a podobných hornin a odlévání taveniny do pískových či litinových forem. Při vhodném tepelném zpracování odlitků (cihel, tašek, nádob, trub, různých stavebních a architektonických prvků, soch, bust atd.) lze dosáhnout krystalické hmoty s obdobnými vlastnostmi jako u přírodních horniny. Při rychlejším ochlazování se získají odlitky vzhledu mramoru, popř. se získá opakní sklo. Pro výrobu dutých odlitků navrhl tento autor používat pískové jádro, event. dělené litinové jádro. Přesto, že byl vynález zveřejněn v odborné literatuře, není známo, zda byla snaha jej technicky využít.

Rovněž na území ČSSR byl v roce 1857 udělen patent (privilegium) na tavení čediče, a to řediteli Lobkovických minerálních zříděl v Bílině — Rubešovi [18]. Toto privilegium opravňovalo majitele tavit plutonické horniny (čedič, fonolit, apod.) buď každou zvlášť, nebo jejich směsi a získanou taveninu pak zpracovávat litím, válcováním, lisováním na různé předměty, jako trouby, dlaždice, tašky, schody apod. Dosud nevíme, zda bylo toto privilegium prakticky využíváno. Avšak v bílinském vlastivědném muzeu je dlaždice 25 × 25 × 4 cm vážící 7,2 kg, odlitá z taveného čediče. Uprostřed je na ní reliéf lobkovického znaku a kol něho nápis: K. K. Privilegierte Basalt-Stein-Giesserei.

Oba velmi podobné vynálezy upadly v zapomenutí a nová éra tavení čediče počala až začátkem 20. stol., kdy francouzský lékař Ribbé [19] získal v letech 1909—1913 sérii patentů, zabývajících se petrugickým zpracováním čediče. Základní patent se v podstatě neliší od vynálezu Adcocka. V dalších patentech [19a, b] navrhuje výrobu pórovitých čedičových odlitků, barvení a odbarvování čedičové taveniny, spojování taveniny se železem předeřhřátým na 1000 °C, armování čedičových odlitků apod. Kuriózní je jeho patent na výrobu čedičových monolitických povrchů silnic a ulic. Přitom předpokládá tavení čediče v pojízdné peci a samovolné pozvolné ochlazování odlité monolitické zdrsňené vrstvy [19c].

Průmyslové tavení hornin

Francie: První výrobu čedičových odlitků zahájila společnost Compagnie Générale du Basalt ve Vitry sur la Seine v roce 1923 s kapacitou 10 t denně [20]. Lisovaly se sklovité elektrické izolátory a odlévaly chemicky odolné odlitky, v menší míře též dlaždice na podlahy. Údajně se též čedič taval v Puy v Auvergne [21], [22]. V třicátých letech však zprávy o tavení čediče ve Francii končí.

Německo: Francouzské zkušenosti podnítily zájem v Německu, kde fa Schmelzbasalt A. G. postavila závod v Kalenbornu a v roce 1925 zahájila výrobu. V roce 1934 přešel závod do rukou Ing. Dr. K. Mauritze pod názvem Schmelzbasaltwerk Kalenborn a výroba se plynule rozvíjela. Taveným čedičem totiž počali nahrazovat litinu a legované oceli. Kromě dlaždic se v tomto závodě vyráběly též trouby různých světlostí o délce 330 mm a různé spec. odlitky a tvarovky. Největší část výroby našla použití v dolech, převážně pro pneumatickou dopravu hlusiny, další část výroby v hutním průmyslu [23]—[26].

Sovětský svaz: Po základních laboratorních a poloprovozních zkouškách prováděných na různých místech [27]—[32] byla zahájena výroba v Prvním kamenoliteckém závodě v Moskvě v roce 1933. Výrobní náplní byly dlaždice, odpad se využíval na výrobu prášku pro kyselinovzdorné tmely [32]—[36].

V roce 1950 zahájil výrobu umělého kamene ze syntetické vsázky cech světlé petrurgie Moskevského kombinátu na opracování kamene ve Vodníkách u Moskvy, který je zaměřen především na odlévání stavebních a architektonických prvků (různé obklady, reliéfy, sochařské výrobky, busty, figurální odlitky, apod.) a v menší míře dlaždic, koulí a mlýnských kamenů [35], [37].

V roce 1958 byl vybudován petrugický závod v Doněcku a v roce 1959 petrugický cech v báňském kombinátu pro zušlechťování rud v městě Krivoj Rog. V posledním desetiletí se vy-
budovala řada nových závodů v těchto oblastech: v Pervouralsku, Kondopoge, Balchaši, Chaba-

rovsku, Lugansku, Čiatuře apod. [38], které na rozdíl od předchozího závodu jsou mechanizované a částečně automatizované.

ČSSR: Po laboratorním výzkumu v SVÚS v Hradci Králové [39] v roce 1949 a po technologickém ověření v Duchcově v roce 1950 byla zahájena výroba ve Slévárně taveného čediče ve Staré Vodě u Mariánských Lázní v roce 1951 a o rok později v Zlívárně čediča v Nové Bani na Slovensku. Novinkou čs. petrurgie bylo vysoce efektivní odstředivé lití trub od Js 125—500 mm a délce 500 mm a velký sortiment speciálních odlitků [40]. Kromě toho byla zvládnuta v roce 1951—1952 výroba čedičové vaty v Duchcově, která pak v roce 1954 byla zavedena též v Nové Bani [41], [42]. Další původní čs. petrurgickou technologií je výroba slinutého čediče, vyvinutá v letech 1953—1954 v SVÚS v Hradci Králové, poloprovozně odzkoušená v Jabloneckých sklárnách v Jablonci v letech 1955—1957 a zavedená pak v Nové Bani [43], [44].

Polsko: V Polsku se sice začali zabývat laboratorně tavením čediče již v roce 1937 [45], ale k zavedení výroby došlo teprve v roce 1954 na základě čs. dokumentace a za přímé pomoci čs. expertů. Výrobní závod Zakład topienia bazaltu byl vybudován ve Starachowicích na obdobných principech jako v ČSSR.

NDR — Mansfeldská struska: V Mansfeld Kombinat „Wilhelm Pieck“ v Eisleбену v NDR petrurgicky zpracovávají strusku, která zbývá ze sedimentární kalcito-dolomitické slinité břidlice po vytavení mědi. Kromě typického petrurgického sortimentu odolného vůči abrazi vyrábějí též dlažební kostky, velké bloky pro zpevňování mořských hrází či pórovité stavební bloky [46], [47], [48].

Bulharsko: V Bulharsku byl zahájen petrurgický výzkum ve vědeckovýzkumném ústavu chemického průmyslu (NIICHP) v Sofii [49]. Vlastní výroba pak byla zahájena v závodě (Fabrika letich kamenich izdelia) v Plačkovcích na základě sovětské dokumentace a za přímé pomoci sovětských expertů.

Rumunsko: V závodě na ploché sklo Fabrica de geamuri Tirnaveni Sosea Armata Rosie No 82 Indetul Mures je cech na výrobu taveného čediče. Vyrábí se na základě licence fy Schmelz-basaltwerk Kalenborn. Výrobní sortiment tvoří plochý čedič, hlavně dlaždice a ploché tvarovky [50].

Japonsko: Závod na výrobu taveného čediče Japan Basalt Industries Co Harima Refractory Bricks Co Ltd. se nachází v městě Takasako na ostrově Honšú. Surovinu dovážejí z blízkého ostrůvku Shodo. Vyrábějí rovněž na základě licence NSR. Výrobní kapacita je cca 4300 t ročně s určením pro Japonsko a země jihovýchodní Asie [51].

USA: Po druhé světové válce, kdy mohli získat výrobní zkušenosti z Německa, nebyl v USA o petrurgickou výrobu zájem [24]. V průběhu uplynulých 20 let, kdy zjistili, že tavený čedič není náhražka, ale cenný materiál, jímž lze uspořít deficitní kovy, projevila o tuto výrobu zájem řada firem. V posledních letech byl proveden seriózní základní výzkum u fy Corning Glass Works [52], [53] a u fy Owens Illinois [54].

VÝBĚR HORNIN — SUROVINOVÁ ZÁKLADNA

Požadavky na petrurgické suroviny

V dřívější literatuře je málo údajů o požadavcích na vlastnosti horninových surovin vhodných k petrurgické výrobě. Jak uvádí Usenko [55], mají podle sovětských petrologů Levinsona—Lessinga a Ginzberga petrurgické suroviny splňovat tyto podmínky:

- a) mít nízkou tavicí teplotu,
- b) poskytovat lehce pohyblivé taveniny,
- c) vyznačovat se zřetelným rozdílem mezi teplotou tavení a krystalizace,
- d) mít dobrou krystalizační schopnost.

Laboratorně i poloprovozně byla postupně zkoušena řada hornin: čediče, diabázy, melafyry, andesity, těšinity, gabbr, trappy, amfibolity, aktinolitové horniny apod. Brzy se však ukázalo, že těmto podmínkám nejlépe vyhovují čediče, které jsou snadno tavitelné: Již při teplotách 1300—1400 °C lze získat homogenní, obvykle málo viskózní, pohyblivou taveninu, která se snadno odlévá a dobře zatéká. Přitom při rychlém ochlazování (např. nalitím tenké vrstvy taveniny na kovovou desku) se získá amorfni čedičové sklo. Při pomalejším ochlazování (např. po vylití většího množství taveniny ve větší tloušťce) počne tuhnoucí tavenina krystalovat. Stupeň krystalizace je tím větší, čím menší je rychlost ochlazování. Proto již počáteční zkoušky tavení před I. světovou válkou ve Francii a počáteční petrurgická výroba po I. světové válce ve Francii a v Německu používala jako suroviny k tavení čediče.

Systematické studium čedičů

Při hlubším studiu surovinové základny se však ukázalo, že pod název čedič se zahrnuje celá skupina bazických vyvřelých hornin, které se značně liší chemickým složením a petrografickými typy. S chemickým složením souvisí velmi úzce viskozita taveniny: U kyselejších čedičových hornin, obsahujících přes 48 % SiO_2 , je stupeň krystalizace při tuhnutí taveniny nízký a poměrně snadno se získá zcela sklovitý vzorek. U silně bazických čedičů (typu olivínického nefelinitu obsahujících < 42 % SiO_2) dojde obvykle při ochlazování taveniny k hrubozrnné krystalizaci a získaná hmota má sklon k praskání [56]. Systematickým studiem více než 100 čedičových hornin nejrůznějšího složení z celého území ČSSR bylo zjištěno, že pro petrurgické účely nejlépe vyhovují basanity a olivínické čediče, které patří mezi středně bazické čedičové horniny a jejichž chemické složení kolísá v tomto rozmezí (ve hmot. %):

SiO_2	43,5—47,0	MgO	8,0—11,0
TiO_2	2,0—3,5	CaO	10,0—12,0
Al_2O_3	11,0—13,0	Na_2O	2,0—3,5
Fe_2O_3	4,0—7,0	K_2O	1,0—2,0
FeO	5,0—8,0	P_2O_5	0,5—1,0
MnO	0,2—0,3		

Jejich mineralogické složení kolísá v rozmezí (hmot. %):

magnetit	4—8
pyroxen	45—60
olivín	10—15
plagioklas	15—25
nefelín	0—10

Kromě toho byla vytyčena ještě další kritéria, pomocí nichž bylo možné jednoznačně rozhodnout o nevhodnějších surovinách. Platnost petrurgických kritérií byla prakticky ověřena při zavádění čedičové výroby v ČSSR a při hodnocení řady zahraničních hornin, určených k petrurgickým účelům.

Tavení kyselejších hornin s přísadami

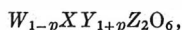
Čedičové horniny vhodné k petrurgickým účelům nejsou všude k dispozici. Poměrně dost často se vyskytují kyselejší horniny, jejichž taveniny obtížně krystalují při klesající teplotě. Zvýšení krystalizační schopnosti je možno dosáhnout přidáním účinného nukleačního činidla a vhodné korekční přísady.

V období uplynulých 30 let byly taveny horninové směsi na bázi žul, fonolitu, diabasu, granulitu a jiných hornin s korekční přísadou dolomitu, vápence, mastku apod.; jako nukleačního činidla bylo nejčastěji využíváno sloučenin obsahujících fluór (CaF_2 , NaF , Na_3AlF_6 , Na_2SiF_6) či chromitu, event. i TiO_2 [55], [57], [58], [59]. Tyto hmoty již vyžadují bezpodmínečně přípravu sklářského kmene. Od tavených čedičů se liší především v tom, že obvykle obsahují podstatně nižší podíl kyslíčnicku železa (1—2 %), takže je lze tavit normálním sklářským postupem v pánvích a na vanových agregátech; rovněž i zpracovávat je lze sklářskou technologií. Výrobky při tvarování a tuhnutí obvykle nezkrystalují, pouze se projeví mírná opalescence, vyvolaná odmísením fází; krystalizace se pak provádí následujícím tepelným zpracováním jako u skelných krystalických hmot.

Při přípravě horninových směsí nabyla značné důležitosti snaha po získání monominerálně krystalujících hmot.

Propočet Kotlové k získání monominerálně krystalujících hmot

Tento postup [60] je založen na schopnosti krystalické mřížky komplikovaného pyroxenu—augitu, do které lze v důsledku izomorfního zastupování vnést většinu iontů v podobném procentuálním zastoupení, jako se vyskytují ve středně bazických horninách — čedičích. Při tom se vychází z chemického složení augitu:



kde W, X, Y, Z jsou prvky podobného koordinačního chování (tj. mají podobný poloměr či mocenství), takže jsou schopny se v mřížce navzájem zastupovat

- W — nejčastěji Ca^{2+} , řidčeji Na^+ a vzácně K^+ ,
 X — nejčastěji Mg^{2+} a Fe^{2+} , řidčeji Mn^{2+} , vzácně Li^+ a Ni^{2+} ,
 Y — nejčastěji Al^{3+} a Fe^{3+} , řidčeji Ti^{4+} , vzácně Cr^{3+} ,
 Z — Si^{4+} , v menší míře Al^{3+} .

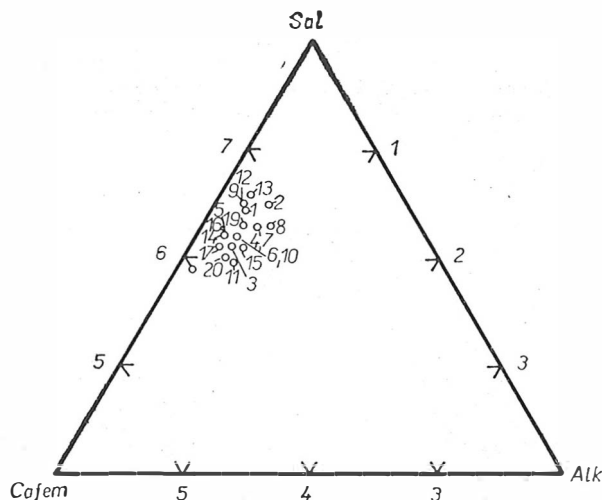
V podstatě jde o pevný roztok diopsidu s menším podílem dalších pyroxenů: MgSiO_3 , $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$, $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$, $\text{CaMnSi}_2\text{O}_6$, $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$, $\text{Na}(\text{Al}, \text{Fe}^{\text{III}})\text{Si}_2\text{O}_6$ či minalů: $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$, $\text{CaFe}_2^{\text{III}}\text{SiO}_6$, $\text{CaTi}_2\text{SiO}_6$, $\text{CaTiAl}_2\text{O}_6$, CaCrAlSiO_6 apod., jak to podrobně prostudoval Cvětšov [61].

Proto je možné, že většina kyslíčnicků obsažených v čediči vstoupí do pyroxenové mřížky (obr. 1). V některých případech je však třeba vhodně volenými přísadami doplnit chybějící složky (např. SiO_2 pískem či CaO , resp. MgO vápencem či dolomitem). U směsí na bázi kyselejších hornin je třeba propočít vést tak, aby se získalo složení odpovídající pyroxenu.

Použití projekce

Složitost bázeických přírodních hornin vedla k tomu, že petrurgové hledali způsob, jak jednoduše a názorně vyjádřit složení vhodných hornin k petrurgickému zpracování. K tomu účelu bylo postupně použito několika způsobů chemické klasifikace:

Ginzbergova projekce: Tento postup [62] umožňuje vyjádřit chemické složení horniny (v mol. %) bodem v tříložkovém trojúhelníkovém diagramu s vrcholy Sal (= $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$), Cafem (= $\text{CaO}, \text{MgO}, \text{MnO} + \text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ *) a Alk (= $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$). Podle umístění bodu lze pak usuzovat na vhodnost horniny k tavení (obr. 2).



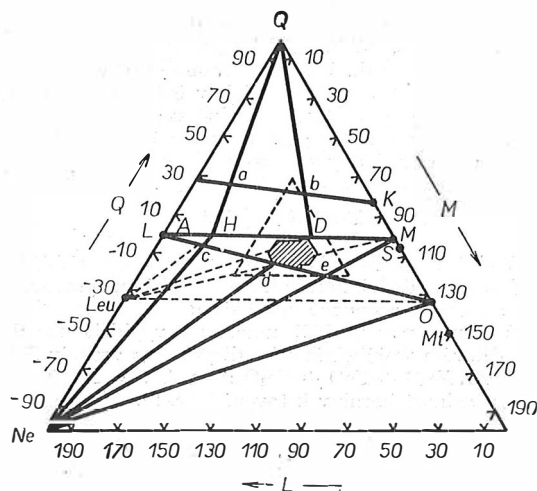
Obr. 2. Ginzbergova projekce předněprovských diabasů — podle Usenka [55].

Nesymetrický diagram Al—An—Di: Ormont [63] se pokusil vyjádřit chemismus horniny v nesymetrickém trojúhelníkovém diagramu soustavy albit—anortit—diopsid (ve hmot. %). Tento diagram vyhovuje pro diopsid—plagioklasové horniny, je však méně vhodný u hornin obsahujících větší podíl kyslíčnicků železa (magnetit, olivín), kde složení není vyjádřeno bodem, ale ploškou.

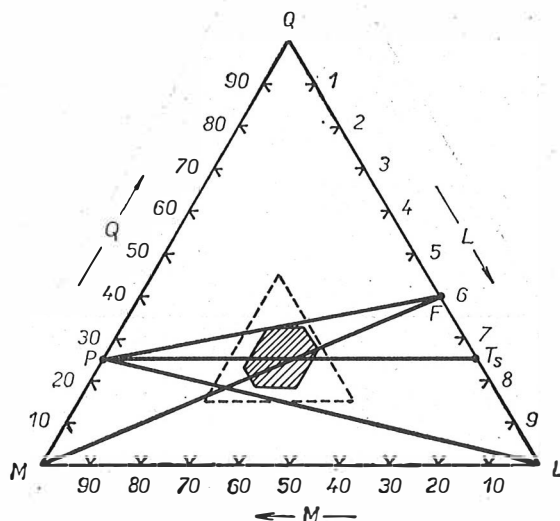
Wolffova projekce: Z molárního složení hornin se vypočte světlá (leukokratická) živcová složka L (= $\text{Al} + \text{Or} + \text{An}$), tmavá (melanokratická) magnetitová a augitová složka M a konečně hodnota Q, která vzhledem k prvním dvěma hodnotám vyjadřuje nasycenost (+Q) či nenasycenost (−Q) horniny SiO_2 [64] (obr. 3).

*) Po přepočtu na FeO .

Molekulární norma Niggliho: Obdobně jako u Wolffovy projekce se hornina vyjádří jediným bodem v trojúhelníku L , M , Q . Tyto hodnoty se však získají na základě atomových procent podle zcela odlišného postupu výpočtu základních molekul (obr. 4) [65].



Obr. 3. Wolffův trojúhelník pro petrografickou klasifikaci hornin s vyšrafovanou oblastí, do níž se promítají čs. čediče vhodné pro petrurgické zpracování [68].

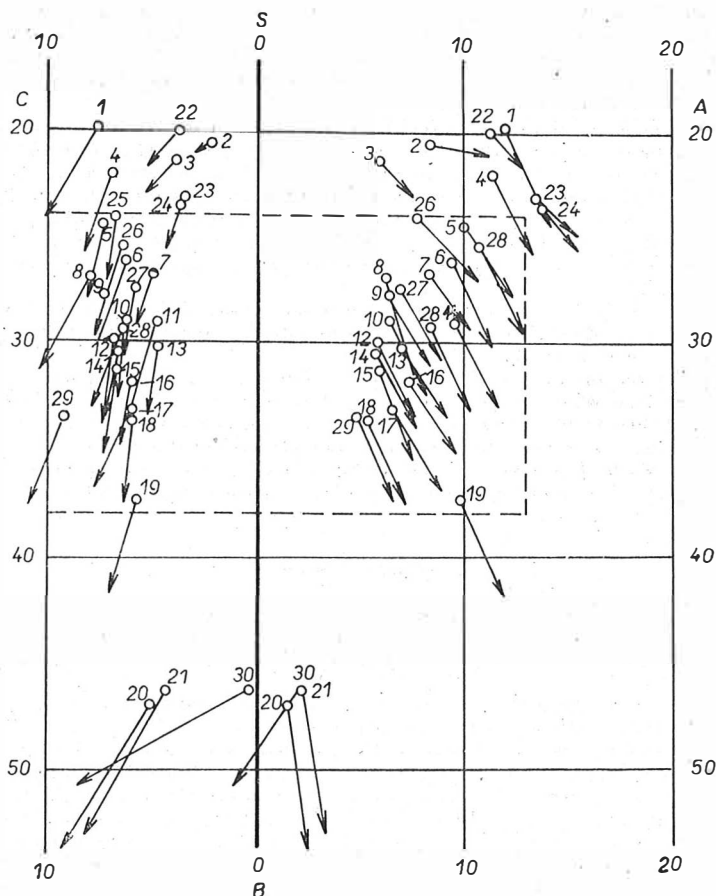


Obr. 4. Niggliho projekce s vyšrafovanou oblastí sovětských petrurgických hmot podle Rašina a Četverikova [67].

Projekce Zavarického: Základem je pravoúhlý čtyřstěn a , b , c , s rozvinutý do roviny, takže složení horniny je pak vyjádřeno dvěma body a pomocí dvou úsečkových vektorů, vycházejících z těchto bodů [66]. Tím se získá jasnější představa o kvantitativních vztazích mezi hlavními kyslíčkovými složkami (obr. 5).

Při použití projekcí založených na chemické klasifikaci se vychází z předpokladu, že složení podobných hornin se promítá do blízkých míst projekčního diagramu. Proto jsou tyto postupy vhodné při hodnocení většího počtu hornin a lze pomocí nich rozhodnout, zda jde o příbuzné typy hornin a zda lze s nimi počítat pro petrurgii [67], [68].

Aby se mohly používat jednoduché diagramy, je třeba sdružovat jednotlivé kysličníky či normativní minerály do dílčích součtů. Přitom se vesměs neuvažuje vzájemný poměr mezi jednotlivými kysličníky či normativními minerály, které přece jen dost rozdílně ovlivňují tavení a hlavně pak krystalizaci, i když se někdy zobrazují prakticky na tomtéž místě v diagramu.



Obr. 5. Ukrajinské petrurgické suroviny ve vektorovém diagramu Zavarického — podle Usenka [55].

NUKLEACE A KRYSTALIZACE PETRURGICKÝCH TAVENIN

Nukleace

Již z klasických prací Tammana je známo, že krystalizaci tavenin předchází vznik zárodků — tzv. nukleace. Pozdější práce ukázaly, že obvykle jde o tzv. heterogenní nukleaci, kdy vlastní krystalky narůstají na vyloučených zárodcích krystalů jiného složení nebo na různých nehomogenitách v tavenině.

Z teoretických petrugických prací [69], [70] je již z dřívějšího známo, že jako heterogenní nukleační činidlo se v čedičové tavenině uplatňuje spinel—magnetit, jak bylo prokázáno mikroskopicky a na základě magnetických vlastností. Současně bylo nepřímě prokázáno, že na krystalizaci čedičové taveniny má zásadní vliv obsah kyslíčnicků železa, neboť u synteticky připravené směsi s poměrem jednotlivých kyslíčnickových složek jako v přírodním čediči (avšak bez kyslíčnicků železa) nedošlo ani při pozvolném ochlazování k primární krystalizaci, nýbrž tavenina ztuhla skelně.

Rovněž Klementaski [71] a Davies [72], kteří se později zabývali studiem slagceramů — skelně krystalických hmot odvozených ze strusek — konstatovali, že při určitém chemickém složení lze v soustavě $\text{CaO—MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ po přidání 7—13 % Fe_2O_3 vyvolat nukleační účinek; jako nukleující fázi uvádějí spinel $\text{Mg(Al, Fe}^{\text{II}}\text{)}_2\text{O}_4$, který slouží jako nukleační substrát pro krystalizaci mellilitu. Po ustavení určité rovnováhy $\text{Fe}^{\text{II}} \leftrightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$ může snadno dojít ke krystalizaci magnetitu. Nejnověji to potvrdily výsledky Bealla a Rittlera [53], kteří studovali nukleaci tholeitického čediče z Westfieldu v USA.

Rovněž dobré výsledky dává jiný spinel—chromit, který se používá jako nukleační činidlo v Moskevském kamenoliteckém závodě [67]. O velké účinnosti Cr_2O_3 jako nukleačního činidla podali zprávu Hinz a Wihsman [73], kteří zjistili, že již minimální přídavky (0,1 až 1 % Cr_2O_3) ke strusece vedou k vysokému přesycení a vylučují se Cr spinely, na nichž pak narůstají pyroxeny.

Překvapující je, že se zřetelněji neuplatňuje v petrugických taveninách jako nukleační činidlo TiO_2 , s nímž jsou velmi dobré výsledky u běžných skelně krystalických hmot. Je to proto, že TiO_2 vstupuje do mřížky pyroxenu [74], [75]. Ostatně TiO_2 se uplatňuje i při stavbě přírodních pyroxenů (Ti — augit).

Jak bude ukázáno dále, uplatňuje se při primární krystalizaci čedičových tavenin (tj. dojde-li ke krystalizaci již při tuhnutí čedičového skla bezprostředně po jeho odlití) kromě uvedených nukleačních činidel především „krystalizační paměť“.

Pokud se taví čedič při vysokých teplotách ($> 1400^\circ\text{C}$), krystalizační paměť se dokonalým rozrušením všech zárodků prakticky eliminuje, a pokud se tavenina dostatečně dlouho neudrží v oblasti teplot $1250\text{—}1160^\circ\text{C}$, aby se vyloučil dostatečný počet zárodků magnetitu, nedojde po odlití tak snadno k primární krystalizaci chladnoucí taveniny a ta pak ztuhne jako sklo. K vyvolání dostatečného počtu zárodků magnetitu je pak třeba postupovat řízenou krystalizací zcela obdobně jako u skelně krystalických hmot. Nukleace pak probíhá v oblasti teplot $650\text{—}680^\circ\text{C}$.

Vlastní krystalizace

Podíl magnetitu ve výchozích přírodních čedičích bývá obvykle 5—10 % hmot. Podíl vyloučeného magnetitu v čedičové tavenině, kde jeho nepatrné krystalky, vylučující se ve velmi široké oblasti teplot $1300\text{—}650^\circ\text{C}$, působí jako nukleační činidlo, je však mnohem menší a objemově vesměs zanedbatelný.

Hlavní krystalická fáze, vylučující se z taveniny bázeických hornin, bývá obvykle pevný roztok jednoklonného pyroxenu (Ca, Na) (Mg, Fe, Al) $[(\text{Si, Al})_2\text{O}_6]$, jehož chemické složení se může dosti měnit podle složení taveniny. Tento jednoklonný pyroxen, který při klesající teplotě taveniny, odlít obvykle při 1200°C , začíná krystalovat při teplotě $1160\text{—}1150^\circ\text{C}$, narůstá na zárodkách magnetitu či na reliktech nebo na nehomogenitách taveniny. Tato heterogenní nukleace umožňuje jeho bezprostřední růst a krystalizace proběhne velmi rychle (obvykle za 2—5 min), tedy dříve, než teplota odlitku klesne pod 900°C . Uvolněné krystalizační teplo pyroxenu (cca 420 J/g , tj. 100 cal/g) zpomaluje ochlazování odlitku, jehož krystalizace proběhne téměř úplně již před vložením do chladicí pece. Velmi rychlá krystalizace pyroxenu nezávisí jen na velkém množství nukleačních zárodků, na jeho značné krystalizační rychlosti ($1\text{—}4\text{ }\mu\text{m/min}$) [76], [77] a na nízké viskozitě taveniny, ale především také na tom, že v důsledku izomorfního zastupování se mohou zúčastnit krystalizace pevných roztoků pyroxenu nejen složky augitu, ale též olivínu ($\text{Mg, Fe}^{\text{II}}\text{)}_2\text{SiO}_4$ a částečně i živců plagioklasu ($m\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + n\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) či nefelinu ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$); zatím co v původní hornině činí podíl augitu obvykle 40—50 %, zvýší se tedy popsaným průběhem podíl pyroxenu ve zkrytalované tavenině na 70—85 %. Toto je cesta k dosažení monominerální krystalizace [78].

Pokud v tavenině není dostatek nukleačních zárodků (při tavení za vysokých teplot bez prodlevy v homogenizačním bubnu), nebo je-li viskozita taveniny příliš vysoká, nestačí se vyloučit dostatečný podíl krystalů pyroxenu a uvolní se jen malé množství krystalizačního tepla. Odlitky se pak ochlazují rychleji a krystalizace pak probíhá až v chladicí či krystalizační peci; přitom je nebezpečí deformace odlitků.

Krystalizace tuhnoucí horninové taveniny je zřejmě nerovnovážná [79] a při dané krátké době se prakticky nevylučují krystaly olivínu a živců. Jde o minerály, kde se neuplatňuje izo-

morfní zastupování, jejichž složení se podstatně liší od složení horninové taveniny. Složky nutné ke krystalizaci těchto fází musí proto difundovat tuhnoucí taveninou a rostoucí krystal (obvykle kostrovitý) před sebou posunuje nevhodné kyslíčnickové složky (obr. 6). Olivín někdy částečně narůstá na nedotavených olivínových reliktech (obr. 7), ale jeho růst je omezen jednak rostoucími krystaly pyroxenu, jednak nevhodným složením taveniny v jeho bezprostředním okolí. Krystalizaci jak olivínu, tak plagioklasu lze vyvolat po delší době tepelného zpracování (např. při prakticky rovnovážné krystalizaci v gradientových pískách), nejčastěji v oblasti teplot 1000 až 1200 °C [80]. Toto rozmezí teplot popř. přítomnost obou či jedné z uvedených fází závisí na chemismu horniny. Nefelín či leucit se ani při krystalizaci v gradientových pískách nevylučují.

Laboratorní studium krystalizace horninových skel

Bylo použito více metod [81], [82], [83]. Nejlépe se osvědčila a nejvíce výsledků poskytla dlouhodobá krystalizace horninových skel v Pt-vaničkách v gradientových pískách v kombinaci s následujícím mikroskopickým a rtg výzkumem a diferenční termická analýza (DTA).

Gradientová krystalizace skel v Pt-vaničkách

Uvedená metoda, která je podrobně popsána v práci [80], poskytla řadu výsledků užitečných nejen pro petrurgii, ale i pro praktickou petrologii. Pomocí ní lze sledovat:

- a) celkový rozsah krystalizace jednotlivých hornin,
- b) teplotní oblast vylučování jednotlivých krystalických fází,
- c) sled vylučování jednotlivých fází,
- d) jejich morfologický vývoj s teplotou.

Celkový rozsah krystalizace bázeických hornin

Teplotní rozsah krystalizace čedičů a jiných bázeických hornin je velmi široký. Obvykle při klesající teplotě se jako prvá fáze vylučuje při teplotě cca 1300 °C magnetit (v některých případech u silně hořečnatých bázeických čedičů se jako první vylučuje olivín), a to za velmi nízkých viskozit ($\eta = 10^{1,5} - 10^2$ dPa . s). Krystalizace horninového skla končí za velmi vysokých viskozit ($\eta = 10^9$ dPa . s) v oblasti teplot cca 700 °C, kdy už difúzní rychlost je velmi pomalá a nelze počítat s transportem složek pro jednotlivé krystalické fáze. Celkový teplotní rozsah krystalizace tedy zahrnuje rozpětí cca 600 °C. Oblast krystalizace za nízkých teplot je využívána pro řízenou krystalizaci (dříve nazývanou sekundární [84]), která je charakterizována časovou prodlévou v oblasti nukleace v oblasti měknuť čedič. skla ($\eta_i = 10^{11}$ dPa . s) cca 650–680 °C a pak krystalizační prodlévou v oblasti 800–850 °C. Hmoty získaná při řízené krystalizaci je velmi jemnozrnná a má charakter typicky skelné krystalických hmot (obr. 1).

Teplotní rozsah vylučování jednotlivých krystalických fází

Zcela výjimečné postavení má magnetit, který se vylučuje jako nukleus první jak při primární krystalizaci (při ochlazování taveniny z vysokých teplot), tak při řízené krystalizaci za nízkých teplot; jeho rozsah vylučování tedy zabírá interval téměř 600 °C. Jako další fáze s širokým rozsahem vylučování je pyroxen, který se vylučuje v rozmezí cca 1160–770 °C, tj. téměř 400 °C. Dále následuje olivín, který se vylučuje v rozmezí teplot 1300 (1250)–950 °C, a živce plagioklas v rozmezí 950–1150 °C. Oblasti vylučování posledních dvou fází silně závisí na chemismu horniny: Pokud obsah MgO v hornině je vyšší než 10 % hmot., je oblast vylučování olivínu obvykle větší než 300 °C, naopak pokud obsah MgO < 7 % hmot., jde obvykle o čedič bez olivínu a z taveniny se pak také olivín nevylučuje. Obdobně je tomu i u plagioklasu, kde především rozhoduje obsah SiO₂ a Al₂O₃. Pokud jde o rozsah vylučování fází, platí s výjimkou magnetitu (který se vylučuje vždy ve velmi širokém rozmezí teplot) toto obecné pravidlo: Čím větší podíl dané fáze se vylučuje při rovnovážné krystalizaci, tím je teplotní rozmezí, ve kterém se může vylučovat, širší.

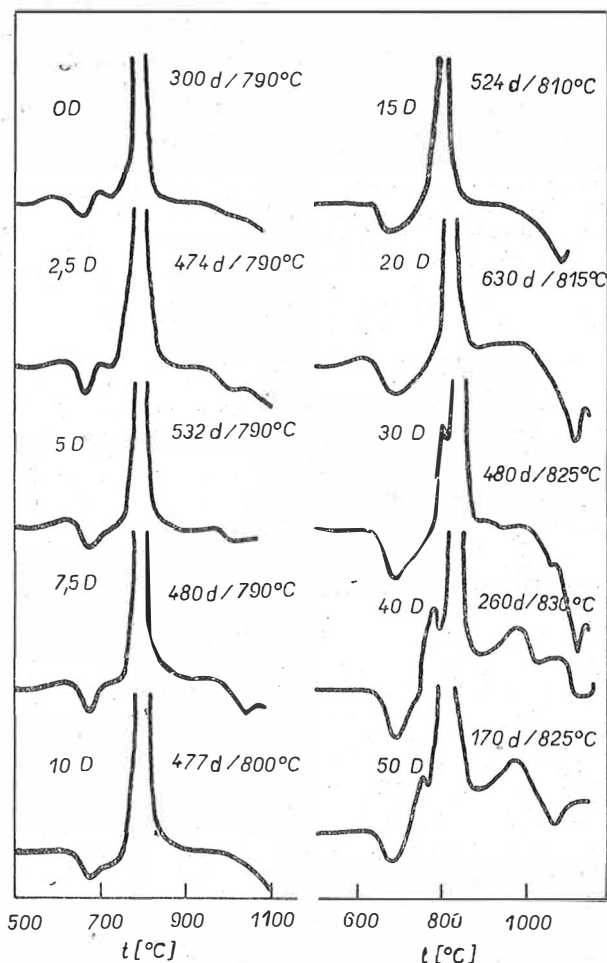
Sled vylučování krystalických fází

Pro petrurgické účely nejlépe vyhovují horniny s tímto sledem vylučování krystalických fází: magnetit — olivín — pyroxen — plagioklas. Přijatelné je též pořadí, kde obě poslední fáze se vylučují současně, popř. kdy plagioklas krystalizuje poněkud dříve než pyroxen. Nevhodné je

však pořadí, kdy olivín se vylučuje jako první krystalická fáze před magnetitem, poněvadž pak jde o obtížněji tavitelné horniny, které se vyznačují vyšší teplotou liquidus, hrubozrnnější krystalizací a sklonem k praskání [56].

Morfologický vývoj krystalických fází

Při studiu krystalizace tavených hornin byl zjištěn zcela zákonitý morfologický vývoj vylučovaných krystalických fází v závislosti na teplotě krystalizace: Při nejvyšších teplotách vylučování příslušné fáze, kdy viskozita taveniny je nejnižší a kdy jsou optimální podmínky krystalizace, se vylučují krystalograficky dobře vyvinuté idiomorfní, poměrně velké krystaly (obr. 8). Při krysta-



Obr. 10. DTA skelných tavenin čediče Nová Baňa s přísadou dolomitu Oslany.

lizaci za nižších teplot, kdy už jsou méně vhodné podmínky vývoje krystalů (vyšší viskozita taveniny, menší difúzní rychlost apod.), se vylučují protáhlé jehličkovité tvary, při ještě nižších teplotách zřetelně kostrovité až dendritické útvary (obr. 9). Při nejnižších teplotách krystalizace se vylučují sférolitické pyroxeny, jejichž složení se prakticky neliší od složení taveniny. Znalost

toto morfologického vývoje umožňuje při studiu výbrusů z odlitků dosti přesně odhadnout, při jaké teplotě došlo ke krystalizaci. U tlustostěnných odlitků lze tímto způsobem dodatečně zjistit, jaký gradient teplot se vytvořil ve výrobku při jeho krystalizaci.

Diferenční termická analýza

Pomocí DTA lze sledovat průběh krystalizace horninových skel nepřímo stanovením exotermních efektů uvolněného tepla při krystalizaci jednotlivých fází. Touto rychlou metodou, která značně přispěla k pochopení řízené krystalizace, lze při jediném pokusu stanovit:

- a) sled a počet jednotlivých krystalických fází při zahřívání skelné ztuhlé horninové taveniny;
- b) dolní mez vylučování (konec krystalizace) a teploty odpovídající maximálnímu vylučování krystalické fáze při řízené krystalizaci;
- c) přibližnou rychlost krystalizace a přibližná krystalizační tepla vylučovaných fází.

DTA systematicky použil Voldán [80], [85]—[87] při studiu čs. petrurgických tavenin a Borisov a Pavlova [88] při studiu bulharských tavených čedičů. I když tato metoda má určitá omezení [89], ukázala se jako velmi efektivní (obr. 10).

ZÁKLADY TECHNOLOGIE

Vývoj tavicích pecí

Prvé pokusy tavení čediče a podobných hornin ve větším měřítku se obvykle prováděly ve sklářských pánvích. Velmi rychle se však ukázalo, že tato cesta není vhodná: Kromě silné koroze se zde především uplatnila naprostá nepropustnost taveniny pro infračervené záření v důsledku vysokého obsahu kysličníků železa ($12\text{--}14\% \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$), což se projevovalo v tom, že se na hladině získala poměrně řídká tavenina, kdežto ve větších hloubkách (cca $15\text{--}20\text{ cm}$) už teplota poklesla natolik, že poloroztavená hmota zcela zkrystalovala. Bylo tedy nutno použít jiných způsobů tavení, především tavení v tenké vrstvě, a je nasnadě, že se uplatnily postupy známé z metalurgie:

- tavení v siemens-martinských pecích,
- tavení v elektrických pecích,
- tavení v kupolových pecích,
- tavení v rotačních pecích.

Zatímco původní tavení v elektrických obloukových pecích (obdoba tavení korundo-baddeleyitových žárovzdorných hmot) představovalo pouze počáteční přechodnou ne zcela vhodnou periodu v Puy ve Francii [16] či v Jerevanu v SSSR [90], vrací se k elektrickému odporovému tavení v posledním období jednak v YUGOKu v SSSR [37], jednak výzkumně a vývojově v ČSSR [91]. Oproti dřívějším postupům, kdy se používalo uhlíkových elektrod, se dnes vychází ze zkušeností elektrického tavení skla a používá se kovových elektrod.

Siemens-martinské pece, vytápěné generátorovým plynem či mazutem, přizpůsobené k tavení hornin, jsou používány jednak v Kalenbornu v NSR [24], jednak v Moskvě [90]. Oba tyto závody představovaly do roku 1950 jediné výrobce petrurgických materiálů. Jejich další zdokonalení, především pokud jde o účinnost, lze spatřovat v šachtovaných pecích, vyvinutých v ČSSR [92], neboť v nakládací šachtě, kterou současně unikají spaliny, se předešlává naložený čedičový šterk.

Ekonomicky velmi účinné tavení v kupolových pecích má řadu nevýhod (nízká homogenita taveniny, nekontrolovatelná silná redukce, jakož i nekontrolovatelné místní silné přehřátí taveniny), které pak nepříznivě ovlivňují sklon ke krystalizaci. To způsobilo, že je o tuto technologii menší zájem. Prakticky se využívá pouze v závodech YUGOK v Krivom Rogu [37] a při zpracování Mansfeldské strusky [46]—[48].

Jiným málo užívaným typem je rotační pec. Její nevýhodou je silná koroze žáromateriálů a za nižších teplot též možnost zamrznutí pece. Jejím kladem je lepší mechanická i tepelná homogenizace taveniny, čímž zastává přímo funkci homogenizačního bubnu, který se používá u předchozích způsobů tavení (siemens-martinské, šachtované, kupolové). Tento typ pece se používá v Doněcku v USSR [90].

Pokud jde o homogenizační buben, jeho funkcí je nejen důkladné promíchání a homogenizace taveniny, ale též odstranění či rozpuštění velkých neroztavených krystalů olivínu a snížení tavicí teploty (obvykle $1180\text{--}1220^\circ\text{C}$) tak, aby v ní vznikly krystalizační zárodky magnetitu, které pak příznivě ovlivní krystalizaci výrobků.

Značné problémy působily i žárovzdorné materiály pro vyzdívku pecí, protože řídká čedičová tavenina silně koroduje většinu materiálů. Dobré výsledky se získaly s bázeickými hmotami typu chrommagnezitu, popř. s některými korundovými materiály. Problematiku koroze z žárovzdorných hmot čedičovou taveninou zpracovali podrobně Valenta a Bartuška [93].

Provozní tavení hornin

Tavení se obvykle provádí při teplotách 1300—1350 °C, tj. v oblasti teploty liquidus či mírně nad ní. Přitom poklesávají výrostlice olivínu v poměrně řídké tavenině v důsledku podstatně vyšší hustoty a tepelné odočnosti do hlubších vrstev taveniny (kde je již teplota nižší) čím rychleji, čím jsou tyto krystaly větší. Nízká teplota tavení je výhodná nejen ekonomicky, ale i tím, že v tavenině zůstávají nedotavené zbytky krystalů (především olivínu, ale i pyroxenů či živců), které pak při ochlazování taveniny působí jako nukleační zárodky a vyvolají rychlou krystalizaci ještě ve formě. Tomu se říká tzv. „krystalizační paměť“ [94]. Naproti tomu, pokud se tavení provádí při teplotě 1400—1500 °C (např. v SSSR), dojde všem k protavení olivínů a dalších reliktů — takže tavenina ztrácí krystalizační paměť. Proto je třeba do vsázky přidávat nukleační činidla (chromit) a odlitky pak krystalovat dodatečně v krystalizační peci. Tímto složitějším postupem se získá velmi jemnozrnná krystalizace a odlitky pak mají zlepšené vlastnosti (do jisté míry srovnatelné s řízenou krystalizací skelně krystalických hmot). Tento postup však není tak ekonomický a také tvářecí možnosti výrobků jsou zřetelně menší. Rovněž oxidačně redukční podmínky v tavicí peci mají vliv na krystalizaci odlitků. Zásadou je, aby se rovnováha ustálila tak, že se poměr $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{FeO}$ ve hmot. % blíží hodnotě 2,22, tj. která odpovídá složení magnetitu. Obsah vlhkosti a vázané vody v čedičové surovině při počínající krystalizaci taveniny event. i za jiných podmínek může vést ke vzniku bublin, jak prokázali Němec a Valenta [125].

Zpracování taveniny — tvářecí techniky

Už základní patenty [17], [19] uvažují o nejrůznějších způsobech zpracování horninové taveniny. Přesto, že jde o křemičitánovou taveninu — tedy sklovinu — neuplatnily se typické sklářské technologie, jako ruční zpracování pomocí píšťaly, tažení, válcování apod., ježto jde o bázeickou velmi „krátkou“ sklovinu, obsahující značný podíl kysličníků železa. O lisování izolátorů a dalších výrobků se v počátečním stadiu výroby pokoušeli Francouzi. V jiných zemích však tento výrobní postup realizován nebyl, neboť výlisky se při lisování silně přechladily a pak obtížně krystalovaly. Ozdobné výrobky, kde na stupni krystalizace celkem nezáleželo, se zatím nevyrábějí.

Hlavní výrobní technologii ihned od počátku petrurgické výroby, obdobně jako v metalurgii, je lití do pískových forem a později u výrobků masového charakteru do kovových kokil. Nejprve se vyráběly ploché odlitky (dlaždice a různé tvarovky). Později duté výrobky do forem obsahujících jádro (troubky, kolena apod.). Progresivní postup znamená odstředivé lití trub, které bylo zavedeno nejprve v ČSSR v roce 1951 [40] a teprve později v dalších státech. Tímto postupem lze vyrábět i řadu jiných výrobků, jako mlýnské kameny, čedičové mlecí koule atd.

Chlazení odlitků

Obvykle se předpokládá, že krystalizace odlitku proběhne již ve formě. Jen v okrajových částech odlitku, které při odlévání přišly do přímého styku s chladnější kokilou, je stupeň krystalizace podstatně nižší. Proto počáteční teplota v chladicích tunelových pecích s vířivou atmosférou bývá dosti vysoká (800 °C i vyšší), aby povrchové vrstvy mohly dokrystalovat. Celková doba chlazení činí obvykle 12 až 24 h — podle velikosti a tloušťky odlitku, jeho tvaru, jemnozrnnosti, homogenity a stupně krystalizace apod.

Další doba ochlazování je nezbytná, protože všem jde o podstatně tlustostěnnější odlitky (3—6 cm) než např. ve sklářství. Kromě toho v důsledku gradientu krystalizace (krystalizace v povrchových vrstvách je zřetelně jemnozrnnější než ve vnitřních částech odlitku, kde někdy vznikají i staženiny) a mechanických nehomogenit (nedotavené zbytky přírodních olivínů a jiných vměstků, které mají jinou teplotní roztažnost než zkrystalovaný čedič) se snižuje pevnost materiálu, takže při rychlejší ochlazování by u petrurgických odlitků vyznačujících se vyšší teplotní roztažností mohlo dojít k jejich popraskání. Při výpočtu rychlosti ochlazování odlitků je třeba vycházet z hodnot tepelných a mechanických vlastností těchto hmot, jak to navrhl Bykov a spolupracovníci [118], [126] v SSSR.

Kontrola celistvosti vychlazených odlitků se provádí poklepem kladívkem. (Jasně znějící tón svědčí o tom, že odlitek je celistvý; dutě, chraptavě znějící tón svědčí o přítomnosti prasklin,

trhlin či jiných závař.) Jemné povrchové trhliny lze zviditelnit ponořením odlitku do nasyceného roztoku NaCl a následujícím vysušením. Běžné defektoskopické metody (ultrazvuk, rentgen radioizotopy) byly sice vícekrát odzkoušeny, ale v praxi se nepoužívají.

Opracování odlitků

Vzhledem k velké tvrdosti zkrystalovaného čediče je snaha, aby opracování bylo minimální. Nejvíce se osvědčily tyto způsoby:

Tryskání — používá se k čištění odlitků od ulpělého písku nebo pro vytryskání otvorů přes pryžovou šablonu. Provádí se v běžných komorových či stolových tryskačích pomocí ocelového či litinového písku.

Pukání — používá se k podélnému dělení trub na žlaby či k radiálnímu zkracování trub na prstence. Postup spočívá v tom, že se trouba z obou stran lokálně přehřeje přiloženým rozžhaveným drátem a v důsledku tohoto lokálního přehřátí pak praskne.

Broušení — je nejčastěji používaný postup opracování, a to buď volným brusivem (SiC č. 30—45) na rotujících litinových brusných kotoučích za mokra nebo vázaným brusivem pomocí pórovitých karborundových kotoučů.

Opracování pomocí diamantových nástrojů — dia nástroje jsou univerzální a ideální na řezání, vrtání, frézování a broušení petrurgických hmot. Jejich aplikací se šetří čas, zvyšuje se produktivita práce a zvyšuje se kvalita opracování. Významné při tom je, že v případě zkrystalovaných čedičů se využije jejich samoostřicí schopnost. Aby se nezneškodnily, je třeba používat účinné chladicí kapaliny.

Mechanizace a automatizace výroby

Počáteční výroba ve všech petrurgických závodech byla primitivní a převládala v ní ruční práce. Vývoj v posledních 15 letech je proto zaměřen především na mechanizaci a automatizaci výroby. Zavádějí se účelné výrobní linky (např. odlévání dlaždic na karuselu [95], [96]). K dosažení těchto cílů je třeba vyřešit řadu dílčích problémů, jako např. získat teplotně i mechanicky homogenní taveninu o stejné viskozitě a konstantní krystalizační schopnosti; zvládnout pečlivé dávkování taveniny apod.

VLASTNOSTI TAVENÝCH HORNIN

Vlastnosti tavených hornin jsou studovány především z hlediska praktického použití. Převážně se sledují vlastnosti zkrystalovaných hmot a poměrně malá pozornost se věnuje skelně ztuhlým hmotám. Obdobně jako u skelně krystalických hmot se u tavených hornin krystalizací většina vlastností mění — obvykle se zlepšují (obr. 11).

Mechanické vlastnosti

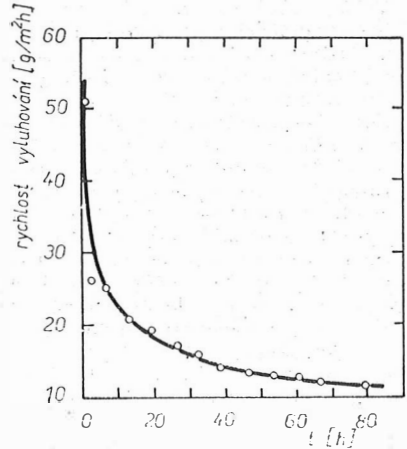
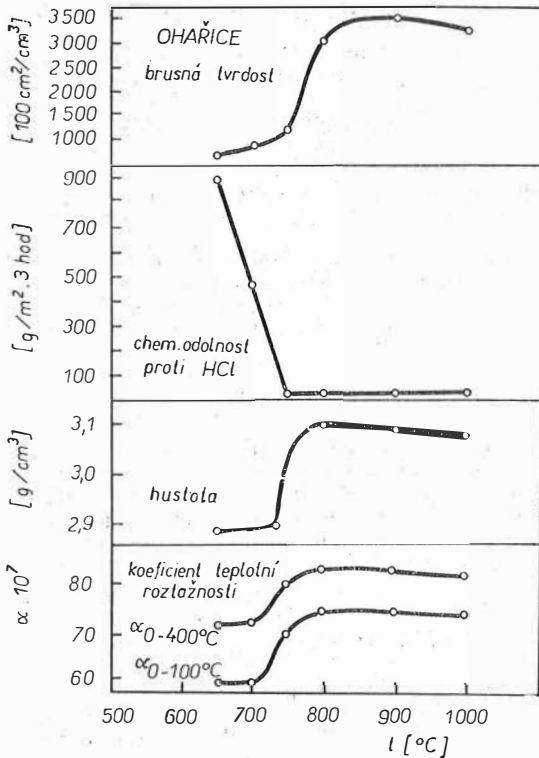
Dominantní vlastností tavených hornin je jejich oděruvzdornost a tvrdost, které podmiňují jejich nejčastější použití v praxi jako materiálu vzdorujícího abrazi. Nejčastěji je sledována brusná tvrdost, při níž je materiál obrušován vázaným či volným brusivem (pískem, korundem, SiC či diamantem) různé zrnitosti. Ježto podmínky zkoušek nejsou unifikovány, nelze je dobře porovnávat [97]. Z toho hlediska vyhovuje lépe stanovení mikrotvrdosti, která dosahuje u taveného čediče hodnot 8500—9000 MPa, tj. cca 850—900 kg/mm². Pozoruhodná je též odolnost proti nárazu, která je srovnatelná s ostatními typy skelně krystalických hmot.

Z vysoké tvrdosti, která zmenšuje nebezpečí vzniku povrchových trhlin, a z vysokého stupně krystalizace by se dalo předpokládat, že tavené horniny budou mít vysokou pevnost (obdobně jako většina skelně krystalických hmot), tj. cca 100 MPa (~ 1000 kg/cm²). U taveného čediče krystalujícího bezprostředně po odlití taveniny do formy se však dosahuje pevnosti v ohybu 40—60 MPa. Je to způsobeno poměrně hrubozrnnou krystalizací (značným množstvím nehomogenit) a nehomogenní texturou (sférolity, jehličkovité až dendritické krystaly). Podstatně vyšší pevnosti se dosahuje řízenou krystalizací horninových skel, jak je známo z řady laboratorních prací, věnovaných čedičům či petrositallům [52], [84], [98], které svými vlastnostmi a někdy i složením se blíží provozně tavenému šlakositallu [99].

Krystalizací se rovněž zvyšuje hodnota Youngova modulu pružnosti E , který u čedičových skel dosahuje hodnot cca 70 000 MPa, kdežto krystalizací se zvyšuje na 110 000 MPa.

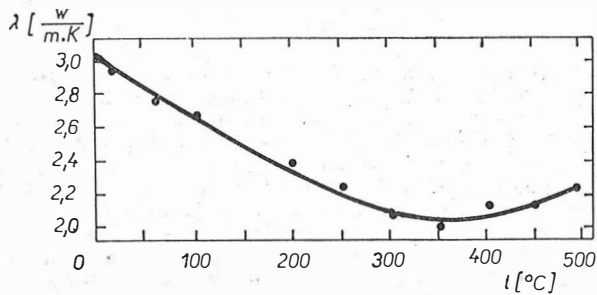
Chemická odolnost

Chemickou odolnost tavených hornin podrobně studovali Voldán a Paleček [100], [101] a dále Abramjan [102]. Z citovaných prací vyplývá, že krystalizací se chemická odolnost zřetelně zlepšuje především proti kyselinám a proti vodě (obr. 11 a 12); přitom u krystalovaných hmot



Obr. 12. Závislost rychlosti vyluhování taveného čediče v prostředí HCl na čase.

Obr. 11. Vliv krystalizace čedičového skla na některé základní vlastnosti.



Obr. 13. Tepelná vodivost čedičové dlaždice Slapany v závislosti na teplotě podle Trupého [103].

postupně klesá vyluhování modifikujících iontů ze základní krystalické kostry $[\text{SiO}_4]$ tetraedrů dominantní krystalické fáze pyroxenu výměnou za ionty H^+ , popř. OH^- . Přitom tato základní kostra $[\text{SiO}_4]$ se nemění, kdežto u bázičských skelně ztuhlých čedičů v důsledku pnutí, které

vyvolává gelatinizace, se tato kostra silně deformuje a postupně se rozpadá. Odolnost tavených hornin proti zásadám je srovnatelná, popř. i lepší než odolnost laboratorních skel, jak ostatně v nedávné době potvrdili Beall a Rittler [53].

Tepelné vlastnosti

Teplotní roztažnost horninových skel krystalizací vzrůstá a blíží se průměrné teplotní roztažnosti pyroxenů, u nichž koeficient teplotní roztažnosti $\alpha_{0-100}^{\circ\text{C}}$ dosahuje hodnot $7-8 \cdot 10^{-6}/^{\circ\text{C}}$.

Ježto odolnost proti náhlým změnám teploty je přímo úměrná pevnosti a nepřímo úměrná teplotní roztažnosti, Youngovu modulu pružnosti a tloušťce výrobků (20–40 mm), je pochopitelné, že u tavených hornin je tato hodnota nízká. Podle druhu odlitků a podle metodiky měření dosahuje hodnot 60–120 $^{\circ}\text{C}$.

Tepelná vodivost λ hutně krystalovaných hornin je za pokojové teploty 2 až 3 × větší než u skel a u taveného čediče dosahuje hodnoty cca $2,9 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (tj. 2,5 kcal/mh $^{\circ}\text{C}$). Velmi zajímavý je však její průběh v závislosti na teplotě, neboť tepelná vodivost podle měření Tupého [103] prochází při teplotě 300 $^{\circ}\text{C}$ minimem (obr. 13). Tato okolnost může ovlivňovat chlazení čedičových výrobků.

Elektrické vlastnosti

Tavené horniny nevynikají ani jako izolanty ani jako dielektrika. Jsou však pozoruhodné tím, že se u nich projevuje smíšená elektrická vodivost, v níž převládá elektronová složka, jak prokázal Voldán [69], [104], [105]. V uvedených pracích je rovněž prokázáno, že elektronová vodivost je vyvolána přítomností kyslíčnicků železa.

Viskozita a chování taveniny

Systematickým studiem viskozity horninových tavenin se zabýval Volarovič, Leontjeva a jejich škola [106]–[111] a později Japonci Kani [112], [113] a řada dalších pracovníků [114]–[116]. Z měření viskozity, které bylo prováděno především ve vztahu ke krystalizaci taveniny, vyplynulo, že magnetit krystaluje již při viskozitách $\eta = 10^{1,5} - 10^2 \text{ dPa} \cdot \text{s}$. K rychlé krystalizaci pyroxenu, která se projevuje prudkým zvýšením viskozity, dochází při viskozitách $\eta = 10^3 - 10^4 \text{ dPa} \cdot \text{s}$. Tyto poznatky lze využít pro technologické účely, a to jak z hlediska dávkování a tvarování petrurgických odlitků, tak také z hlediska výroby horninových vláken.

Chování taveniny za vysokých teplot v kapalném stavu a problematiku odlévání a formování odlitků podrobně studovali sovětští petrurgové, zvláště B. Ch. Chan se svými spolupracovníky [118], [119], kteří také podrobně studovali rozložení teplot v odlitcích, jakož i otázky jejich smršťování a deformace při tuhnutí.

UPLATNĚNÍ TAVENÝCH HORNIN V PRAXI

Snaha nahradit kovy

Původně se měly používat tavené horniny jako náhrada kovů. Ukázalo se však, že jde o nové hmoty s dosti odlišnými vlastnostmi ve srovnání s kovy; některými vlastnostmi kovy výrazně předčí (oděruvzdornost, tvrdost apod.), v jiných jsou opět horší (pevnost, křehkost). Proto je třeba volit obor jejich použití tak, aby se uplatnily jejich přednosti a aby přitom nevadily jejich nedostatky. Především se tavené horniny osvědčily při řešení dopravy tvrdých hmot.

Doprava tvrdých materiálů v čedičovém potrubí a ve žlabech

Trouby z tavených hornin se výborně uplatnily v potrubí, používaném k pneumatické či hydraulické dopravě hlusiny, vyplňující vytěžená místa v dolech (tzv. foukaná či plavená zakládka), dále v potrubí pro pneumatickou dopravu uhlí, koksu, sypkých a práškových hmot, jako např. rud, kyzu, vápence, šterku, písku, sklářského kmene, cementu a podobných materiálů v nejrůznějších průmyslových odvětvích (jako např. v elektrárnách, plynárnách, teplárnách, hutích, rudných úpravárnách, sklárnách, cementárnách, apod.). Dále se osvědčilo používání tavených hornin pro vyložení hydraulických potrubí, žlabů, odstruskovacích a odpovídávacích zařízení, jakož i pro odvádění prachu v nejrůznějších prašných provozech.

Žlaby z tavených hornin se uplatňují v uhelné dopravě, v koksovnách, pro odvádění materiálu získaného hydromechanizační těžbou, jako spádová rmutová vedení v rudných úpravárnách, v agresivním prostředí v chemických závodech, v zemědělství, apod.

Nejrůznější využití dalších petrurgických odlitků

Dlaždice, tvarovky a speciální odlitky lze s jistotou použít pro vyložení nejrůznějších zásobníků, uhelných ramp, prádel na uhlí, spirálových a rovných skluzů, výsypek, odstruskovacích dopravníků, násypných trychtýřů, odlučovačů koksu, cyklonů a hydrocyklonů, exhaustorů, kouřových kanálů odstruskovačů, stěn satorů sacích ventilátorů pro dopravu sypkých hmot a podobná zařízení. Další použití představují vložky do difuzérů pro odstruskování, obklady šnekových dopravníků, pancíře trubnatých mlýnů na cement, spodové pancíře kolových misičů, atd.

Velmi dobré zkušenosti jsou s vykládáním chemicky a mechanicky namáhaných podlah v chemických provozech, v továrních halách, v dílnách a zkrátka všude tam, kde dochází k silnému kombinovanému mechanicko-chemickému namáhání.

PERSPEKTIVY DALŠÍHO ROZVOJE PETRURGIE

V průběhu uplynulých 30 let byla předložena řada laboratorních prací či námětů, které dosud nebyly dořešeny, ale které by mohly rozšířit při úspěšné realizaci sortiment výrobků a zvýšit využití tavených hornin v technické praxi.

Sekundárně rekrystalované hmoty bez nukleačních činidel

Již dříve než 25 let je známa tzv. sekundární rekrystalizace taveného čediče [84] (tj. krystalizace, k níž dochází při ohřívání čedičového skla). Tato technika dosud nebyla provozně využita, třebaže podstatně zlepšuje vlastnosti odlitků. Zlepšení mechanických vlastností a chemické odolnosti činí 100 až 200 %. Další vývoj ukázal, že jde o stejný postup, jako je řízená krystalizace skelně krystalických hmot bez použití nukleačních přísad. Pozdější práce Bealla a Rittlera [53] potvrdila u tholeitických čedičů jak velemennou krystalizaci, tak vynikající vlastnosti krystalovaných hmot, které lze s výhodou použít především při výrobě menších odlitků, určených pro velmi náročné použití, kde primárně krystalované odlitky již zcela nevyhovují. V budoucnu lze očekávat, že tento postup, který v řadě případů nahradí slinitý čedič [43], [44], přinese dobré výsledky, obzvláště využije-li bohatých zkušeností z oblasti skelně krystalických hmot.

Petrokrystony

Pro větší rozšíření odlitků z tavených hornin je v mnoha případech na závalu jejich černá barva (vyvolaná velkým podílem kysličníků železa) a některé další vlastnosti s tím spojené (např. ne zcela homogenní tavenina, značné dodatečné smrštění krystalujících výrobků, atd.). Tavením směsí hornin na bázi žuly, fonolitu, nefelinického syenitu, trachytu, granulitu, kaolínu apod. s korekčními přísadami dolomitu, vápence, mastku apod. a s vhodnými nukleačními přísadami CaF_2 , Cr_2O_3 apod., o nichž byla zmínka v odstavci o surovinách, lze získat průhledné taveniny, z nichž krystalují pyroxeny blízké se diopsidu. Získané zkrystalované hmoty jsou šedé až téměř bílé s namodralým nebo nazelenalým odstínem [55], [58], [98], [120], [121]. Tavení těchto petrokrystonů zcela obdobných skelně krystalickým hmotám má některé významné výhody:

- a) možnost použít k tavení běžných sklářských tavicích agregátů,
- b) zlepšení homogenity taveniny (hlavně z hlediska rozložení teplot),
- c) zlepšení zpracovatelnosti běžnými sklářskými technikami.

Vzhledem k tomu, že vsázka se připravuje ze směsi hornin, může být složení i vlastnosti krystalovaných hmot v dosti širokém rozmezí.

U kyselějších hmot lze získat několikanásobné (až desetinásobné) zvýšení chemické odolnosti proti kyselinám ve srovnání s taveným čedičem, takže tyto hmoty mohou nalézt větší uplatnění jako vyzdívkové reakčních jímek a jako dílce aparatur v agresivním prostředí.

Vzhledem k menšímu smrštění těchto materiálů při krystalizaci ve srovnání s taveným čedičem lze vyrábět odlitky větších rozměrů (velkorozměrové desky na obklady domů či tlustostěnné odlitky apod.).

U těchto materiálů lze předpokládat vyšší mechanickou pevnost, menší teplotní roztažnost a z toho vyplývající podstatně zvýšenou odolnost proti náhlým změnám teploty. V některých případech lze rovněž účelně využít možnost barvení těchto materiálů.

Strojné opracovatelné petrurgické hmoty

Obdobně jako existují strojné opracovatelné skelně krystalické hmoty, získané tavením a krystalizací skel ze soustav $\text{SiO}_2\text{—MgO—K}_2\text{O—F}$, popř. $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—MgO—XO—F}$ (kde $X = \text{Ca, Bar, Sr}$), u nichž lze vyvolat vylučování větších krystalů slídového minerálu fluorflogopitu, je pravděpodobné, že i u horninových skel vhodného složení, obsahujících potřebnou koncentraci K_2O a F , bude možné vyvolat krystalizaci slídových minerálů a získat zkrystalované hmoty, které bude možné opracovat na běžných obráběcích strojích nástroji z rychlořezné oceli, a to v přesných tolerancích s běžnou povrchovou úpravou.

Z tohoto hlediska jsou nadějně práce Chana a kol. [121]. Maljavina a spol. [122] v SSSR a Reifa a kolek. [123], [124] v NDR. Posledně jmenovaní autoři patentovali hmoty, získané přetavením přírodních slíd či hmoty získané tavením horninových skel se značným obsahem kyslíčků železa a s potřebným podílem MgO a F . V uvedeném patentu jsou chráněny hmoty, jejichž složení je v rozmezí: 35—55 SiO_2 , 15—35 Al_2O_3 , 0—5 Fe_2O_3 , 5—20 FeO , 0—3 MnO , 0—5 Li_2O , 0—5 TiO_2 , 0—5 CaO , 5—15 K_2O , 0—5 Na_2O a 1—15 F . U horninových skel, obsahujících určitý podíl F , se velmi snadno vyvolá primární krystalizace. Příprava opracovatelných hmot by se tak zjednodušila a zlevnila. Zvládnutí této technologie by umožnilo výrobu přesné opracovatelných součástí, které nelze tvarovat dosavadní technologií odlévání, což by znamenalo další úsporu kovů. V zásadě by tato technologie umožnila nahradit výrobu slinutého čediče [43], [44].

Technologické problémy

Výzkumnou a vývojovou činnost je třeba zaměřit nejen na nové druhy petrurgických hmot, ale i na další zlepšování a vývoj stávajících technologických postupů, které musí být v nastupujícím období mechanizace a automatizace výroby stále zpřesňovány. Kladou se stále větší požadavky na tepelnou homogenitu taveniny, na získání taveniny se standardní tepelnou historií, která by se vyznačovala účinnou nukleační schopností a rychlou krystalizací.

Dále je třeba, aby se při navrhování nových odlitků respektovala nejen jejich funkční stránka, nýbrž i základní vlastnosti horninové hmoty a z nich vyplývající požadavky na výrobní proces. Odlitky musejí tvarově vyhovovat nejen z hlediska odlévání a krystalizace (kdy často hrozí nebezpečí vzniku staženin), ale i z hlediska chlazení, neboť u nevhodně řešených typů mohou vzniknout krystalizační gradienty, které vyvolávají trvalé pnutí.

Při přebírání nových metod ze slévárenství kovů, ať už jde o formovací hmoty či postupy, je třeba je vhodně přizpůsobit petrurgickým taveninám, které se přece jen podstatně liší např. tepelnou vodivostí, hustotou, průběhem viskozity apod. od roztavených kovů.

Dále je třeba výzkumně rozpracovat problematiku spojující typu zkrystalované petrurgické hmoty/kov nejen pro zlepšení pevnosti zaléváných šroubů, ale především z hlediska možnosti armování odlitků.

Konečně je třeba získat hlubší poznatky o laminování, kterým by bylo možné nahradit dosavadní zapouzdřování čedičového potrubí do ocelových trub, protože laminování by mělo proti zapouzdřování řadu výhod.

ZÁVĚR

Dosavadní poměrně krátká historie tavených hornin ukázala, že jde o nové materiály, které se plně osvědčily v technické praxi. Jsou to materiály perspektivní, které mají bohatou surovinovou základnu, snadno se taví za nízkých teplot, což je energeticky výhodné. Jejich používáním se prodlužuje životnost zařízení a šetří se nedostatkové kovy. Proto výroba těchto hmot celosvětově vzrůstá.

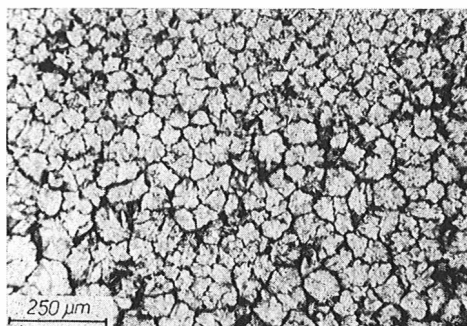
Nastíněné perspektivy vývoje nových hmot se zlepšenými vlastnostmi mohou jejich význam zdůraznit a oblasti použití podstatně rozšířit.

Literatura

- [1] Ginzberg A. S.: *Ekspierimentalnaja petrografija*, str. 203, Izdat. Leningrad. gosud. universiteta, Leningrad 1951.
- [2] Konta J.: *Vesmir* 32, 2, (1955).
- [3] Voldán J.: *Přehled o vývoji a současném stavu petrurgického průmyslu*. Informativní přehled SVÚS 7, 1, (1964).
- [4] Bárta R.: *Sborník petrurgické konference 13.—15. V. 1965 v Mariánských Lázních*, str. 3. ČSVTS, Praha 1965.
- [5] Wihsmann F. G.: *Silikattechnik SLK4-Lexikon* (1965).
- [6] Hall J.: *Trans. Royal Soc. Edinburgh* 5, 8, (1805).
- [7] Watt G.: *Phil. Trans.* 279, (1804).
- [8] Bischof G.: *Die Wärmelehre des Innern unseres Erdkörpers*. Leipzig 1837.
- [9] Fouqué R., Miché-Lévy A.: *Synthèse des minéraux et des roches*. Paris 1881, 1887.
- [10] Morozewicz J.: *Tscherm. Miner. Petrograph. Mit.* 18, 1, 105, (1899).
- [11] Doelter C.: *Handbuch der Mineralchemie*, 2. vyd., str. 611, Dresden 1912.
- [12] Bowen N. L.: *Amer. Journ. Sci.* 167, 4 série, 40, (1915).
- [13] Schairer J. F.: *Journ. Amer. Ceram. Soc.* 40, 215, (1957).
- [14] Osborn E. F.: *Journ. Amer. Ceram. Soc.* 33, 219, (1950).
- [15] Daly R. A.: *Igneous rocks and the depth of the earth*. Mc Graw—Hill Book Co., New York 1933.
- [16] Yoder H. S., Tilley C. E.: *Journ. Petrology* 3, 342, (1962).
- [17] Adcock R.: *Revue des inventions françaises et étrangères* 29, 239, (1853), 7, 37, (1854).
- [18] Merten A.: *Naše vlast*, 6, 117, (1958).
- [19] Ribbé F.: *Francouzské patenty* č. 417.925 (1910), č. 418.624 (1910), doplněk č. 15.156 (1912) a 449.707 (1913).
- [20] Dhé P.: *Kanadský patent* č. 224.873 (1922), USA patent č. 1 438 428 (1921).
- [21] Portevin A.: *Soc. des ingénieurs civils de France* 266 (1928).
- [22] Neveux V.: *Génie civil*, 87, 57, (1925).
- [23] Risse K.: *Archiv für Eisenhüttenwesen* 3, 437, (1930).
- [24] Nicklin A. J. P.: *Investigation of cast basalt*. Bios final report č. 949 (1946).
- [25] Jugowicz L.: *A magyar technika* 8, 35, (1949).
- [26] Schwickerath H.: *Die Basaltindustrie zwischen Rhein, Sieg und Wied*. Geogr. Inst. Univ. Bonn 1953.
- [27] Ginzberg A. S.: *Miner. Syr.* 10, 737, (1926), 10, (1933).
- [28] Ginzberg A. S., Florenskij P. A.: *Nerudnyje iskopajemyje* 4, (1925).
- [29] Ginzberg A. S., Karandašev N. M.: *Tr. Petrogr. inst. AN SSSR* 1, (1931).
- [30] Ginzberg A. S.: *Tr. Petrogr. inst. AN SSSR* 4, 83 (1933).
- [31] Ginzberg A. S., Cvetkov I. A.: *III. Sborník mat. KEPS* č. 67, (1928).
- [32] Korovničenko C.: *Miner. Syr.* 5, 57, (1934).
- [33] Kiselev P.: *Za industrializaciju* č. 21, 3687 (1934).
- [34] Anon.: *Novosti techniki* 39—40 (603—604), 11 (1935).
- [35] Sibilev A. I., Lipovskij I. E., Dorofejev V. A., Buchancev N. A.: *Proizvodstvo i primeněníje izdelij iz kamenного liťja*. Izd. Stalino—Donbas, Stalino 1960.
- [36] Šapošnikov A. P.: *Tr. četvert. sovešč. po eksper. miner. i petrogr.*, díl 2, 264 (1953).
- [37] Vagin V. V., Pirogov B. I.: *Kamennoje liťje*. Mašgiz, Moskva 1962.
- [38] Chan B. Ch., Bykov I. I.: *Proizvodstvo i primeněníje kamenного liťja*. Ukr. NIINTI, Kiev 1968.
- [39] Pelikán A., Doubrava J.: *Sklářské rozhledy* 25, 57, (1949).
- [40] Pelikán A.: *Tavené horniny*. Práce, Praha 1955.
- [41] Lehner J.: *Sklář a keramik* 7, 165, (1957).
- [42] Lehner J.: *Skleněná, horninová a strusková vlákna*. SNTL, Praha 1960.
- [43] Dočkal M., Doubrava J., Kocábek M.: *Československý patent* 84 639 (1954).
- [44] Voldán J.: *Věda a výzkum v průmyslu sklářském*, řada II, 53, (1956).
- [45] Gierdziewski K.: *Przegląd mechaniczny* 648 (1937).
- [46] Goederitz A. H. F.: *Metallurgie und Giessereitechnik* 1, 71, (1951).
- [47] Spitzner J.: *Herstellung von Verschleissmaterial aus Mansfelder Schlacke*. Freiburger Forschungshefte, Serie B 47, str. 80, 1960.
- [48] Spitzner J.: *Silikattechnik* 12, 496, (1961).
- [49] Džambazova T.: *Silikatna prom.* 3, 21 (1962).
- [50] Anon.: *Produse noi diu sticla, produse diu basalt topit (prospekt)* Ministerul industriei constructiilor, Directia Industriei Geamurilor.

- [51] Anon.: Harima refractory bricks Co. Ltd. Japan Basalt Industries Co (prospekt).
- [52] Beall G. H., Rittler H. L.: USA patent č. 3 557 575 (1971).
- [53] Beall G. H., Rittler H. L.: Amer. Ceram. Soc. Bull. 55, 579, (1976).
- [54] Owens—Illinois Inc.: USA patent č. 4 009 015 (1975).
- [55] Usenko J. S.: Sborník: *Промышленно-использование петругического сырья Украины*, str. 42, AN SSSR, Kiev 1959.
- [56] Voldán J.: Sklár a keramik 5, 14, (1955); Silikattechnik 7, 48, (1956).
- [57] Reiniš J.: Věda a výzkum v průmyslu sklárském, řada I, str. 117 (1956).
- [58] Voldán J.: *Sborník petrugické konference 13.—15. V. 1965 v Mariánských Lázních*, str. 13. ČVTS Praha 1965.
- [59] Lipovskij I. E., Dorofeev V. A.: *Kamnelitejnoje proizvodstvo*, 5, Metallurgija, Moskva 1965.
- [60] Kotlova A. G.: Tr. inst. geol. rudn. mestorožd. petr. minér., vyp. 30, 56 (1958).
- [61] Cvetkov A. I.: Tr. inst. geol. nauk, vyp. 138, petrograf. seriá 41 (1951).
- [62] Ginzberg A. S.: Tr. Petrograf. inst. AN SSSR 6, 415 (1934).
- [63] Ormont N. N.: Vestnik Moskovskogo Univ., seriá fiz. mat. 5, 117 (1950).
- [64] v. Wolff F.: *Die Eruptivgesteine*. R. A. Lang Verlag Pössneck (1951).
- [65] Burri C.: *Petrochemische Berechnungsmethoden auf äquivalenter Grundlage*. Birkhäuser Verlag, Basel 1959.
- [66] Zavarickij A. N.: *Úvod do petrochémie vyvrelých hornin*. SVTL Bratislava 1950.
- [67] Rašin G. A., Četverikov S. D.: Izv. vysšich učebnyh zavedenij, ser. geol. 9, 71 (1964).
- [68] Voldán J.: Sklár a keramik 17, 3 (1967).
- [69] Voldán J.: Elektrická vodivost čediče. Disertační práce Přírodovědecké fakulty KU Praha 1952.
- [70] Voldán J.: Informativní přehled SVÚS 1, (2) 3 (1953).
- [71] Klementaski S., Kerrison B.: Chem. Ind. 1745 (1966).
- [72] Davies M. W., Kerrison B., Gross W. E., Robson M. J., Wichall E. F.: Journ. Iron Steel Inst. 208, 348 (1970).
- [73] Hinz W., Wihsman F. G.: Silikattechnik 16, 110 (1965).
- [74] Voldán J.: *Sborník V. konferencie o DTA a jej využití v silikatoch*. Smolenice 16.—17. 6. 1970, 129.
- [75] Fejdi P., Péner G., Durovič S.: *Sborník III. konference o tavených horninách 14.—16. 9. 1976 v Mariánských Lázních*, 80, ČVTS, Dům techniky Plzeň 1976.
- [76] Leontjeva A. A.: Zap. Vseross. miner. obšč. 76, 202 (1947).
- [77] Voldán J.: Sklár a keramik 13, 291 (1963).
- [78] Voldán J.: Silikáty 23, 103 (1979).
- [79] Rašin G. A.: Izv. AN SSSR, ser. geol. 11, 42 (1961).
- [80] Kopecký L., Voldán J.: *Krystalizace tavených hornin*. Geotechnica, str. 25. ČSAV, Praha 1959.
- [81] Zschimmer E., Dietzel A.: Sprechsaal 60, 110, 129 (1927).
- [82] Valenta J.: Sklár a keramik 14, 10, 286 (1964).
- [83] Ponomarev I. F.: Journ. Soc. Glass Technol. 11, 1, 39 (1927).
- [84] Voldán J.: v knize A. Pelikána: *Tavené horniny*, str. 64, Práce, Praha 1955.
- [85] Voldán J., Zahradník L.: Sborník ÚÚG, odd. geol., díl 24, str. 113, 1957.
- [86] Voldán J.: Szklo i ceramika 7, 339 (1956).
- [87] Voldán J.: Silikáty 1, 125 (1957).
- [88] Borisov I., Pavlova J.: Silikattechnik 23, 241 (1972).
- [89] Voldán J.: Sklár a keramik 24, 351 (1974).
- [90] Ladochin S. V., Chan B. Ch.: Mašinostrojenije 3, 59 (1963).
- [91] Vach J.: *Sborník III. konference o tavených horninách 14.—16. 9. 1976 v Mariánských Lázních*, str. 180. ČVTS, Dům techniky Plzeň 1976.
- [92] Eggert R.: Československý patent č. 88 290 (1955).
- [93] Valenta J., Bartuška M.: Silikáty 21, 201 (1977).
- [94] Voldán J.: Sborník: *Advances in glass technology*, str. 382. Plenum press, New York 1962.
- [95] Němčík J.: *Sborník konference 13.—15. V. 1965 v Mariánských Lázních*, str. 280. ČVTS Praha 1965.
- [96] Lekarenko L. F., Lipovskij I. E.: *Sborník III. konference o tavených horninách 14.—16. IX. 1976 v Mariánských Lázních*, str. 50. ČVTS, Dům techniky, Plzeň 1976.
- [97] Voldán J.: Sklár a keramik 22, 357 (1973).
- [98] Žunina L. A., Kuzmenkov M. I., Jaglov V. N.: *Pyrokseňovyje sitally*. BGU, Minsk 1974.
- [99] Pavluškin N. M.: *Osnovy technologii sitallov*. Izdat. liter. po stroitel'stvo, 350 str., 1970.
- [100] Voldán J., Paleček M.: Věda a výzkum v průmyslu sklárském, řada I, 75 (1956); ibid. řada III, 59 (1957); ibid. řada IV, 125 (1958).

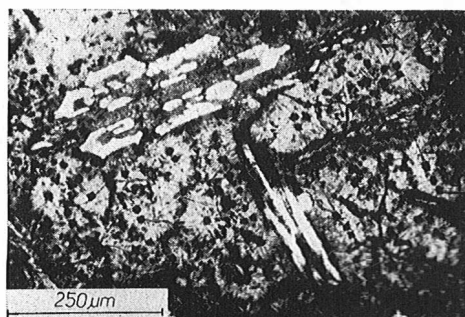
- [101] Voldán J., Paleček M.: *Silikáty* 1, 297 (1957).
- [102] Abramjan A. V.: *Izv. AN Arm. SSR (serija chim. nauk)* 10, 181 (1957); *ibid* 17, (1964).
- [103] Tupý R.: *Sborník II. konference o tavených horninách 21.—23. 9. 1971 v Mariánských Lázních*, str. 137. ČVTS, Dům techniky, Plzeň 1971.
- [104] Voldán J.: v knize: *Technologie silikátů* (Sborník výzkumných prací II) (red. R. Bárta), str. 181. SNTL Praha 1955.
- [105] Voldán J.: v knize: *Technologie silikátů* (Sborník výzkumných prací IV) (red. R. Bárta), str. 368. SNTL Praha 1957.
- [106] Volarovič M. P.: *Žur. fiz. chim.* 4, 807 (1933).
- [107] Volarovič M. P.: *Dokl. AN SSSR* 1, 561 (1934).
- [108] Volarovič M. P.: *Tr. Inst. priklad. miner.*, vyp. 66 (1934).
- [109] Volarovič M. P., Leontjeva A. A.: *Z. anorg. allg. Chem.* 228, 28 (1936).
- [110] Volarovič M. P., Tolstoj D. M.: *Kolloid Z.* 71, 159 (1935).
- [111] Leontjeva A. A.: *Kolloid. žur.* 12, 192 (1951).
- [112] Kani K.: *Proc. Imp. Acad. Tokyo* 10, 29; 10, 79 (1934); 11, 334 (1935).
- [113] Kozu S., Kani K.: *Proc. Imp. Acad. Tokyo* 11, 383 (1935).
- [114] Murase T.: *Journ. Fac. Sci. Hokkaido Univ., Ser. VII (Geophysics)* 1, 487 (1962).
- [115] Lehner J.: *Sklář a keramik* 8, 5, 132 (1958).
- [116] Žagar L., Förster M.: *Sprechsaal* 110, 7, 401 (1977).
- [117] Exnar P., Voldán J.: *Silikáty* 24 (1980) — v tisku.
- [118] Chan B. Ch., Bykov I. I., Korablin V. P., Ladochin S. V.: *Zatverževanije i kristallizacija kamennogo litja*. Naukova dumka, Kiev 1969.
- [119] Bykov I. I.: *Litejnyje svojstva splavov*. Izdat. IPL AN SSSR 1952.
- [120] Lipovskij I. E., Dorofeev V. A.: *Osnovy petrurgii*. Izdat. Metallurgija, Moskva 1972.
- [121] Chan B. Ch.: *Problemy kamennogo litja*, vyp. 3. Izdat. Naukova dumka, Kiev 1975.
- [122] Sulejmenov S. T., Chan B. Ch.: *Sbornik Teorija i praktika proizvodstva kamnělitych trub*. Alma Ata 1972.
- [123] Reiff D., Greiner R.: *Patent DDR* č. 111 886 (1974); čsl. P. V. 3035/1975.
- [124] Reiff D., Hegewald H., Lohse P.: čsl. P. V. 3068/1976.
- [125] Němec L., Valenta J.: *Silikáty* 15, 4, 343 (1971).
- [126] Bykov I. I.: *Problemy kamennogo litja* vyp. 3, Izdat. Naukova dumka. Kiev 1975.



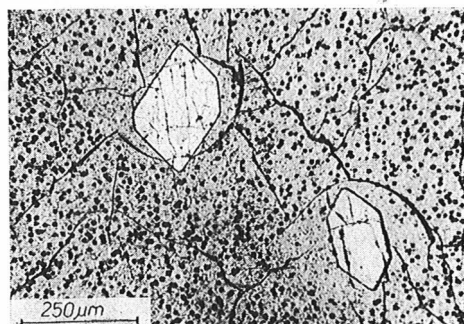
Obr. 1. Monominerální krystalizace pyroxenu v taveném čediči Ohařice.



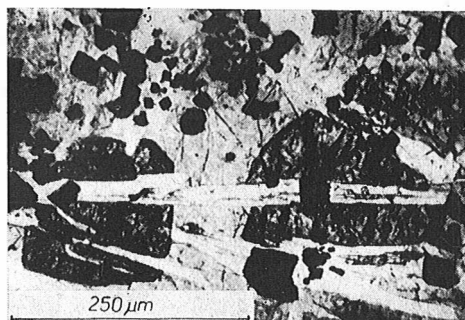
Obr. 6. Kostrovitý vývoj olivínu a pyroxenu v odlité dlaždici z čediče Podhora.



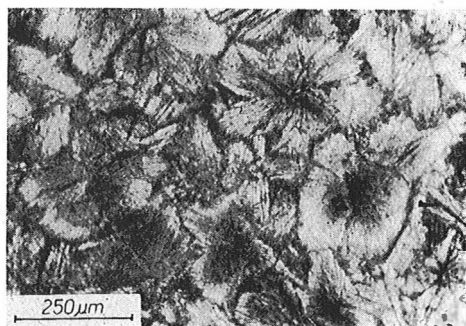
Obr. 7. Vznik novotvořeného kostrovitého krystalu olivínu v místě původního téměř rozpuštěného krystalu u čediče Dražkov. V okolí jsou sférolity pyroxenu, které narůstají okolo krystalu novotvořeného.



Obr. 8. *Idiomorfni normálně vyvinuté krystaly olivínu u
a) čediče Podhora při 1250 °C. V okolním skle jsou drobné krystaly magnetitu.*



b) *Idiomorfni krystalky magnetitu a pyroxenu a lištovité (stébelnaté) krystaly plagioklasu
u čediče Dolánky při 1130 °C.*



Obr. 9. *Přechod sférolitů pyroxenu v paprštěné útvary při krystalizaci směsi čediče Libochovany
s dolomitem a pískem.*