

## O MECHANIZMIE KRYSZTAŁIZACJI LEIZNY BAZALTOWEJ

UKD 540.53:666.193:553.532(438.261 Mikołowice k. Legnicy)

Pod nazwą leizny kamiennej rozumiemy tworzywo otrzymywane w wyniku topnienia skał lub ich mieszanin i kierowanej krystalizacji uzyskanego stopu. W rezultacie otrzymuje się materiał drobnokrystaliczny w nowych własnościach, przewyższający pod niektórymi względami tworzywa tradycyjne, jak: żelazo, szkło, porcelana, metale kolorowe. Tworzywa zbliżone do leizny kamiennej otrzymuje się również drogą krystalizacji pewnych typów żużli hutniczych (np. żużle pomiedziowe).

Surowcami do wytwarzania leizny kamiennej są głównie skały zasadowe typu bazaltów, diabazów, amfibolitów; stosuje się też skały osadowe, jak: gliny, przywęgłowe łupki ilaste i inne skały pienne, margle, dolomity oraz piaski.

Warunkiem otrzymania tworzywa dobrej jakości jest także dobranie surowców by stop krzemianowy powstały przez ich topienie wykazywał odpowiednią zdolność do krystalizacji, a po zastygnięciu dał materiał wystarczająco drobnoziarnisty i przekrystalizowany w możliwie największym stopniu. Decydującym czynnikiem jest odpowiedni skład chemiczny stopu. Powinien być on taki by w czasie krystalizacji powstawała możliwie jednak podstawowa faza mineralna. Najczęściej jest nią piroksen wapniowo-magnezowy o składzie zbliżonym do diopsydu  $\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$ . Dla otrzymania materiału dostatecznie drobnokrystalicznego nieodzowna jest obecność składników fałszywo krystalizujących, wypadających w czasie ochładzania w sposób spontaniczny w formie drobnych kryształów. Stanowią one zarodki krystalizacji dla trudniej krystalizującego składnika, którym jest np. wspomniany piroksen. Takim składnikiem zarodkującym (nukleatorem) może być magnetyt wypadający jako pierwsza faza ze stopów zasobnych w żelazo, w formie drobnych, gęsto rozsianych kryształów.

Niektóre typy skał zasadowych (np. bazalty) mają tego rodzaju skład, że przez ich stopienie otrzymuje się stop, z którego w czasie krystalizacji wytrąca się nukleator, np. magnetyt a następnie piroksen. Taki surowiec nadaje się do wytwarzania leizny w stanie naturalnym bez jakichkolwiek dodatków. Gdy skład skały, stanowiącej surowiec zasadniczy, znacznie odbiega od optymalnego stosuje się dodatki korygujące, którymi zwykle są dolomity  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  lub magnezyt  $\text{MgCO}_3$ . Niekiedy, w związku z niedoborem nukleatora w stopie, dodaje się chromit w postaci rudy chromitowej lub pyłów chromitowych, stanowiących odpady z zakładów materiałów ogniotrwałych, a nawet złom cegieł chromitomagnezytowych. W takich przypadkach leiznę produkuje się przez topienie wieloskładnikowych zestawów surowcowych.

Na Dolnym Śląsku występują liczne złoża bazaltów o dużej zdolności krystalizacyjnej. Z tego względu produkcję leizny można oprzeć na tym surowcu bez konieczności dodawania uzupełniających składników surowcowych. W Polsce istnieje jeden zakład produkujący leiznę bazaltową mieszczący się w Starachowicach. Topi się tam bazalt w piecu szybowym opalanym gazem, który pozwala uzyskać dużą wydajność topienia i posiada stosunkowo prostą konstrukcję. Wadą tego pieca jest zbyt szybki przepływ lawy bazaltowej, wskutek czego nie ma warunków do jej dokładnego stopienia i ujednorodnienia. Odlewanie wyrobów bazaltowych jest zbliżone do technologii wytwarzania odlewów żeliwnych. W systemie technologicznym stosowanym u nas odlewy zestawiają się i częściowo krystalizują w formach. Dalejsza krystalizacja odbywa się w piecu tunelowym, w którym przeprowadza się również chłodzenie wyrobów. Na krystalizację leizny bazaltowej wpływa więc wiele czynników: temperatura topienia bazaltu, atmosfera

panująca w piecu, szybkość stygnięcia lawy, szybkość chłodzenia odlewów w formach i w piecu tunelowym, spadki temperatur wsadu na wózkach itp.

Wyroby z leizny bazaltowej charakteryzują się strukturą drobnoziarnistą, zbitą (ryc. 1). Obserwuje się w niej drobne ligi piroksenów o wymiarach rzędu kilku mikronów tworzące sferolity wokół małych, gęsto rozsianych ziarn magnetytu. W wyrobach słabo przekrystalizowanych spotyka się miejscami szklizwo.

Produkty z leizny bazaltowej mają cenne własności przewyższające wiele znacznie droższych i deficytowych materiałów. Do zasadniczych zalet leizny kamiennej jako materiału konstrukcyjnego należą: wysoka wytrzymałość na ściskanie, mała ścieralność, odporność chemiczna, nieźle własności elektryczne. Z ujemnych jej cech należy wymienić stosunkowo małą odporność na zginanie i uderzenie. Dobrze przekrystalizowana leizna kamienna o dostatecznie drobnoziarnistej strukturze może mieć własności lepsze od bazaltu naturalnego. Obecność fazy szklistej, względnie gruboziarnista struktura wyrobu obniżają jego własności.

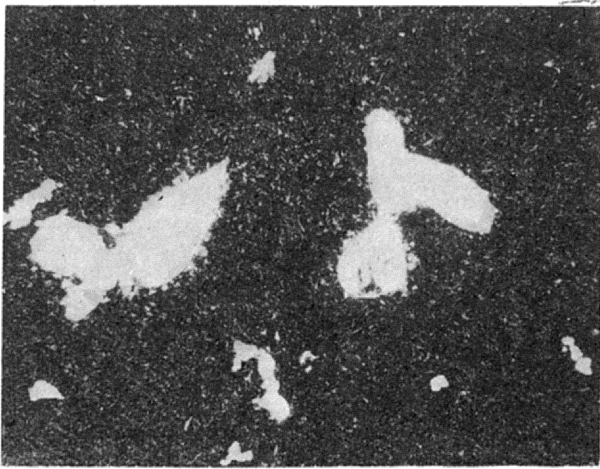
Uzyskanie wysokich własności leizny bazaltowej uzależnione jest od struktury i składu mineralnego, które z kolei uwarunkowane są składem chemicznym surowca i przebiegiem krystalizacji. Dla uzyskania optymalnej struktury rekrytalizowanego, topionego bazaltu nieodzowna jest znajomość mechanizmu jego krystalizacji, co jest przedmiotem tej pracy.

Badania przeprowadzono w oparciu o bazalt z Mikołowice koło Legnicy, który jest obecnie stosowany w Zakładach Topienia Bazaltu w Starachowicach jako surowiec do wytwarzania leizny kamiennej. Skała ta reprezentuje bazalt oliwinowy\*. Jej skład chemiczny przedstawia się następująco:  $\text{SiO}_2$  — 43,9%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 15,3%,  $\text{TiO}_2$  — 1,6%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 4,0%,  $\text{FeO}$  — 5,5%,  $\text{CaO}$  — 12,0%,  $\text{MgO}$  — 10,7%,  $\text{Na}_2\text{O}$  — 8,5%,  $\text{K}_2\text{O}$  — 1,3%. Bazalt ten jest skałą drobnoziarnistą. Ciasto skalne składa się z piroksenów wykształconych w formie ziarn i słupków oraz z zasadowego plagioklastu. Wśród nich obserwuje się gęsto rozsiarne drobne ziarna magnetytu. W cieście skalnym spotyka się gdzieśgdzie prakryształy piroksenów.

Bazalt przeznaczony do badań topiono w 1350°C w ciągu 2 godzin w celu uzyskania stopu o optymalnej zdolności krystalizacyjnej. Zeszklony w ten sposób bazalt badano metodą pieca gradientowego. Przeprowadzone prace wykazały, że pierwszą fazą krystalizującą ze stopu bazaltowego jest magnetyt. Występuje on już sporadycznie w temperaturze około 1200°C. Te drobne kryształy magnetytu są zarodkami krystalizacji (nukleatorami) całej objętości szklizwa bazaltowego. W zakresie około 1100°C magnetyt tworzy się już w pokaźnej ilości, a 1000 — 1050°C jego ziarna wykazują tendencję do łączenia się w zespoły o nieregularnym kształcie. Poniżej 950°C ilość wytrąconych kryształów magnetytu ulega wyraźnemu zmniejszeniu. Na ryc. 3 przedstawiono, jak zmienia się średnia wielkość ziarn magnetytu w próbkach przechowywanych przez różny okres czasu w zadanej temperaturze.

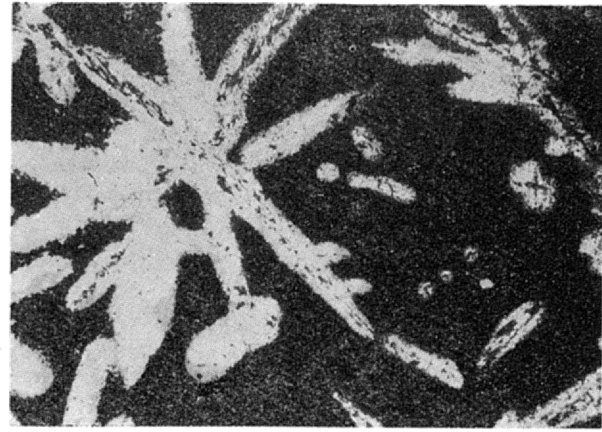
Następną fazą krystaliczną pojawiającą się w badanym stopie bazaltowym są pirokseny. Krystalizacja tej fazy rozpoczyna się około 1130°C. Pojawiają się one w formie pojedynczych, słupkowatych kryształów, bądź też tworzą zespoły promieniste (ryc. 2). Niektóre z kryształów wykazują budowę klepsydrową. Otacza je faza szklizwa z ziarnami magnetytu.

\* Z. Pentlakowa, S. Szarras — Przydatność bazaltów dolnośląskich do otrzymywania odlewów skalnych. Prz. geol. 1968, nr 6.



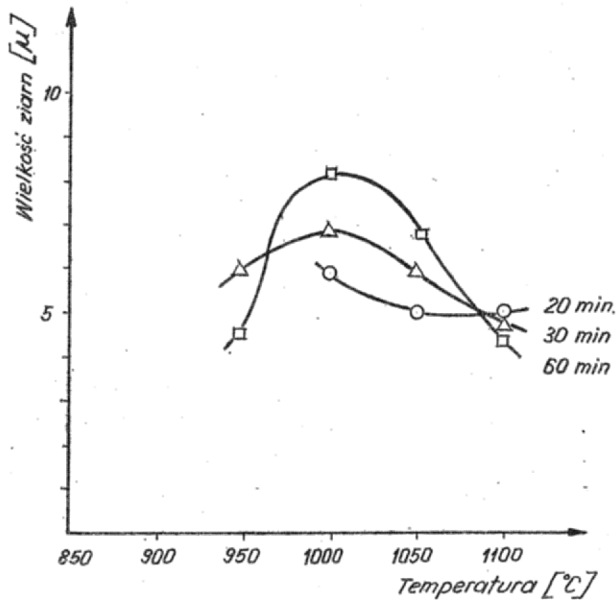
Ryc. 1. Droбноziarnista struktura leizny bazaltowej z dużymi prakryształami oliwinu, bazalt z Mikołowic, nikole równoległe, pow. ok. 50 X.

Fig. 1. Fine-grained texture of basalt cast stone with large olivine phenocrysts; basalt from Mikołowice; parallel nicols; enl. about 65 X.



Ryc. 2. Promieniste zespoły piroksenów w leiznie bazaltowej, bazalt z Mikołowic, nikole skrzyżowane, pow. ok. 50 X.

Fig. 2. Radial groups of pyroxenes in basalt cast stone; basalt from Mikołowice; crossed nicols; enl. about 50 X.

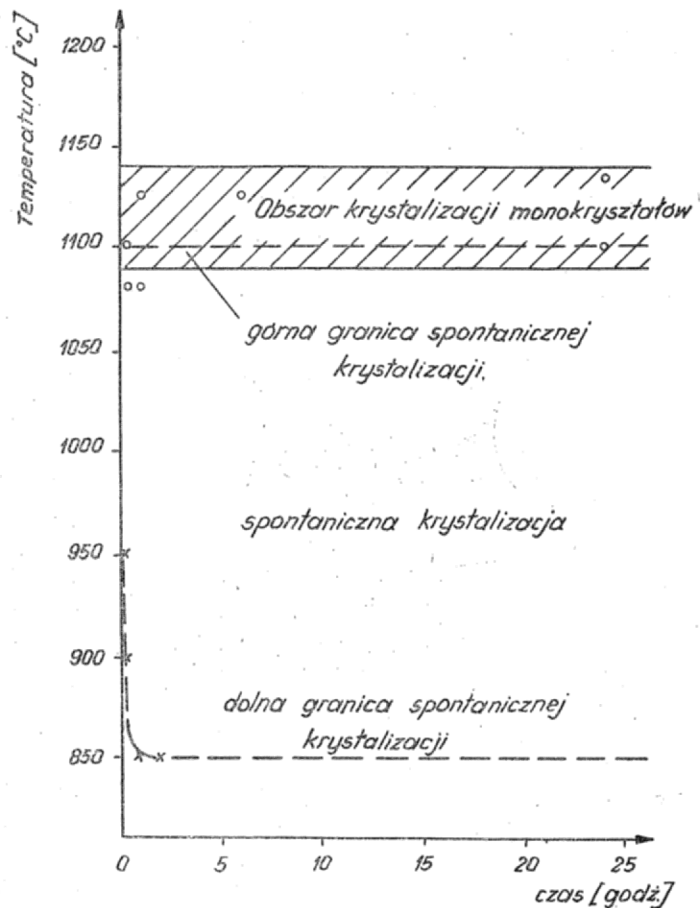


Ryc. 3. Zależność średniej wielkości ziarn magnezytu od temperatury i czasu rekrytalizacji.

Fig. 3. Dependence of mean size of magnesite grains upon temperature and time of recrystallization.

Poniżej 1100°C ma miejsce spontaniczna krystalizacja bazaltu prowadząca do powstania drobnych, nieregularnych ziarn piroksenu i całkowitego przekryształowania szkliwa. Około 1050 — 1080°C obserwuje się tendencję do formowania się sferolitów drobnoziarnistych piroksenów oraz form dendrytycznych. W temperaturze niższej od 1050°C piroksen tworzy drobne, nieregularne ziarna. Dolna, graniczna temperatura występowania kryształów piroksenów rozróżnialnych pod mikroskopem przypada na około 850°C. Omówione zależności przedstawiono na ryc. 4.

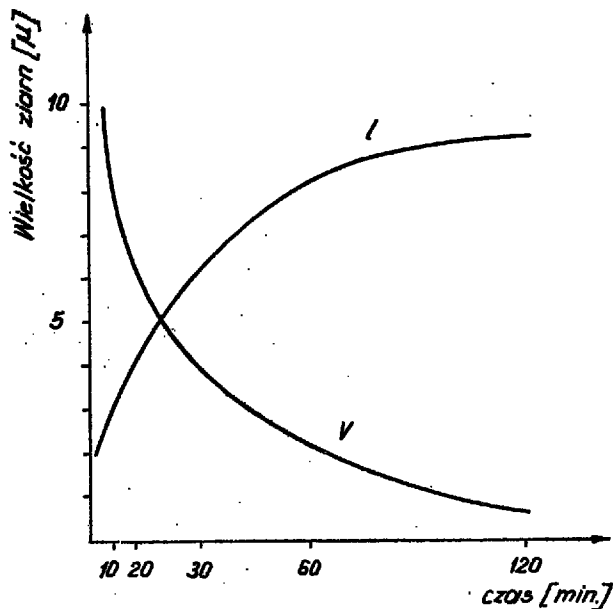
Z przeprowadzonych badań wynika, że wielkość kryształów piroksenów uformowanych w tym samym okresie czasu maleje wraz z obniżeniem się temperatury krystalizacji. Jest to związane ze zmniejszeniem się lepkości stopu. Stwierdzono również, że w danej temperaturze rozmiary kryształów wzrastają początkowo



Ryc. 4. Związek między temperaturą i czasem ogrzewania a strukturą rekrytalizowanego szkliwa bazaltowego.

Fig. 4. Relation between temperature and time of heating, and texture of recrystallized basalt glass.

szybko z przedłużaniem się czasu krystalizacji szkliwa. Dalsze jednak wydłużanie czasu krystalizacji do 1 lub 2 godzin wpływa już nieznacznie na wielkość kryształów.



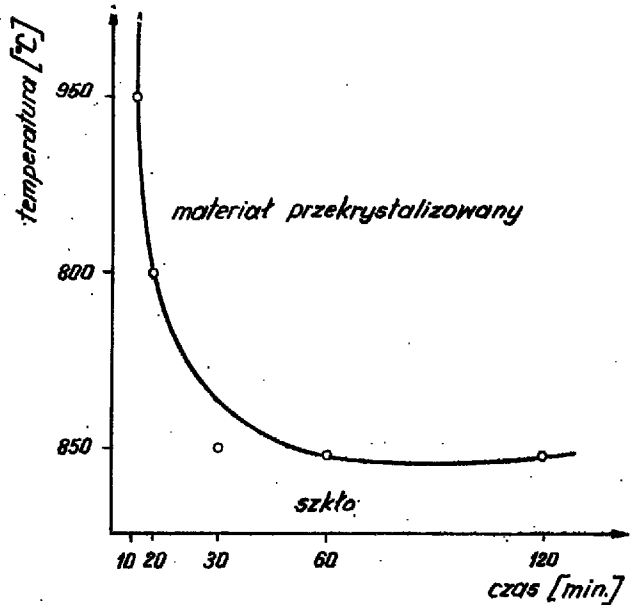
Ryc. 5. Zmiana wielkości ziarn piroksenów (krzywa „l”) i liniowej szybkości wzrostu kryształów (krzywa „v”) w zależności od czasu krystalizacji w temperaturze 1100° C.

Fig. 5. Change in size of pyroxene grains (curve „l”) and in linear rate of crystal growth (curve „v”), according to crystallization time at a temperature of 1100° C.

Interesującym zjawiskiem jest tworzenie się dużych igieł piroksenów. Powstają one około 1100° C po czasie wygrzewania dłuższym niż 20 minut. Różnią się od piroksenów drobnoziarnistych sposobem powstawania. Krystalizują bowiem po dłuższym przetrzymywaniu próbki w omawianej temperaturze. Próbką ta składa się już wtedy z drobnoziarnistego piroksenu uformowanego w pierwszym etapie krystalizacji. Jak się wydaje, z uwagi na wysoką temperaturę, bliższą temperaturze topienia lokalnie zachodzi zjawisko rozpuszczania się piroksenów pierwszej generacji z równoczesną krystalizacją piroksenów drugiej generacji.

Na ryc. 5 (krzywa „l”) przedstawiono zmianę wielkości ziarn piroksenów w zależności od czasu krystalizacji w 1100° C. Z krzywej tej wynika wyraźnie, że wielkość ziarn piroksenów wzrasta początkowo szybko. W miarę jednak upływu czasu krystalizacji wzrost ten staje się coraz wolniejszy i kryształy przestają praktycznie powiększać swoje wymiary. Zwiększanie więc wówczas czasu ogrzewania mało wpływa na strukturę.

Wobec znacznej ilości zarodków krystalizacji (nukleatorów), którymi są głównie ziarna magnetytu, i dużej szybkości krystalizacji powstaje wielka liczba ziarn piroksenów. Zwiększają one początkowo szybko swoje wymiary aż do całkowitego wypełnienia przestrzeni i wyczerpania się pierwotnego stopu. Zależności te ujmują dobrze krzywa „v” (ryc. 5), określająca szybkość wzrostu kryształów piroksenów w zależności od czasu. Widać z niej wyraźnie, że szybkość wzrostu kryształów zmniejsza się gwałtownie w miarę upływu czasu krystalizacji zbliżając się asymptotycznie do zera. Wynika stąd wniosek, że o krystalizacji stopu bazaltowego poniżej 1100° C decyduje pierwszy okres przetrzymywania go w danej temperaturze. Dłuższe wygrzewanie nawet w stosunkowo wysokiej temperaturze słabo wpływa na strukturę omawianego tworzywa bazaltowego. Trzeba zaznaczyć, że powstawanie fazy piroksenowej jest bardzo istotne z punktu widzenia otrzymywania



Ryc. 6. Granica między stanem szklistym a stanem krystalicznym bazaltu w zależności od temperatury i czasu ogrzewania.

Fig. 6. Boundary between glassy state and crystalline state of basalt, according to temperature and time of heating.

leżny bazaltowej. Decyduje ona bowiem o własnościach mechanicznych i chemicznych omawianego tworzywa.

Uzyskanie krystalicznej struktury tworzywa bazaltowego w czasie do 2 godzin jest możliwe zasadniczo tylko w zakresie temperatur 1100 — 900° C. W temperaturach 900 — 850° C, po okresie wygrzewania dłuższym od 30 minut, rozpoczyna się lokalne wytrącanie magnetytu, a wokół niego sferulitów piroksenów, jednak zasadnicza masa próbki pozostaje szklista. W oparciu o przeprowadzone badania wyznaczono najniższe temperatury, w których możliwe jest tworzenie się kryształów piroksenów i magnetytu przy danym czasie trwania krystalizacji. Na podstawie tych pomiarów sporządzono wykres (ryc. 6) przedstawiający granicę między stanem szklistym i stanem krystalicznym bazaltu w układzie współrzędnych temperatura — czas krystalizacji.

Wynika z niego, że obniżenie temperatury krystalizacji próbek wiąże się z koniecznością znacznego przedłużenia czasu krystalizacji. Okazuje się bowiem, że stan równowagi charakterystyczny dla danej temperatury zostaje szybko osiągnięty już w pierwszych minutach ogrzewania. W związku z tym można stwierdzić, że struktura krystalizowanego tworzywa bazaltowego zależy głównie od temperatury, zaś czas krystalizacji odgrywa znacznie mniejszą rolę.

Badania rentgenograficzne stopu bazaltowego rekrystalizowanego w różnych temperaturach potwierdziły, że we wszystkich przypadkach głównymi fazami są pirokseny jednoskośne i magnetyt. Można jednak dostrzec szereg słabych linii wskazujących na obecność leucytu i nefelinu. Jak można sądzić na podstawie zarejestrowanych refleksów w krystalizowanym szkliwie bazaltowym występują dwa typy piroksenów: augit diopsydowy i augit egirynowy. Stwierdzono ponadto, że w przeważającej ilości występuje augit diopsydowy, przy czym jego udział wzrasta wraz z obniżaniem temperatury krystalizacji bazaltu.

## SUMMARY

The article deals with the process of crystallization of melted basalt, the knowledge of which is necessary to obtain its optimum recrystallization structure in practice.

Under the name "cast stone" the authors understand here the material which is obtained after melting rocks or rock mixtures, and due to the directed crystallization of the alloy. The studies on the crystallization process of basalt cast stone were made on basalt from Mikołowice, near Legnica.

## РЕЗЮМЕ

Для получения оптимальной структуры плавленого, перекристаллизованного базальта необходимо знать механизм его кристаллизации. Этой проблеме посвящена настоящая работа.

Под названием каменного сплава авторы подразумевают вещество, полученное в итоге плавления пород или их смесей с направленной кристаллизацией расплава. Исследования механизма кристаллизации базальтового расплава проводились на базальте из местности Миколовице близ г. Легницы.