JAN BUCIEWICZ, TADEUSZ RZEPA
Instytut Odlewnictwa

WŁASNOŚCI KRAJOWYCH GLIN BENTONITOWYCH, OGNIOTRWAŁYCH I NIETYPOWYCH Z PUNKTU WIDZENIA ICH PRZYDATNOŚCI DLA PRZEMYSŁU ODLEWNICZEGO

CORAZ SZERSZE ZASTĘPOWANIE syntetycznymi masami formierskimi mas opartych na naturalnych piaskach formierskich, skłania odlewników do zwrócenia bacznej uwagi na jakość glin stanowiących lepiszcze syntetycznych mas formierskich. Natomiast osnowa mas, jaką są piaski kwarcowe, nie stanowi już obecnie problemu wobec eksploatowania dużych złóż piasków kwarcowych w Krzeszówku, w województwie lubelskim oraz udokumentowania złóż piasków w Grudzeniu. Złoża piasków kwarcowych są bogate i w zupełności zaspokoją na dłuższy okres czasu zapotrzebowanie przemysłu odlewniczego.

Często jednak odlewnie napotykają na duże trudności przy wyborze odpowiednich glin do wytwarzania syntetycznych mas formierskich. Wybór ten jest tym trudniejszy, że nie są dokładnie znane własności technologiczne wszystkich stosowanych glin oraz że własności glin w złożach są zmienne. Dlatego też celem niniejszej pracy jest przedstawienie wyników badań prowadzonych w Instytucie Odlewnictwa w Krakowie przy współpracy Biura Dostaw Odlewnictwa w Katowicach i Instytutu Geologicznego w Warszawie w latach 1957—1958 nad poszukiwaniem krajowych glin dla przemysłu odlewniczego.

Gliny powinny nadawać masom formierskim szereg określonych własności technologicznych zarówno w stanie wilgotnym, jak i po wysuszeniu form. W piaskach bowiem formierskich zailonych naturalnych skład mineralny lepiszcza jest na ogół zmienny, zmienna jest również jego ilość nawet w obrębie tego samego złoża. Z tych względów znacznie korzystniejsze i wygodniejsze dla odlewnika jest stosowanie syntetycznych mas formierskich. Sporządzanie mas daje możliwość regulowania jakości i ilości dodawanego lepiszcza, czyli gliny, a tym samym wpływania na własności mas formierskich. Te względy spowodowały, że stosowanie mas syntetycznych rozpowszechniło się szeroko, dając odlewnictwu znaczne korzyści techniczne i ekonomiczne.

Jakość mas formierskich zależy głównie od rodzaju dodawanego lepiszcza. Tym lepiszczem są gliny. Termin „glina" jest szeroko rozpowszechniony zarówno w literaturze naukowo-technicznej, jak i w życiu praktycznym. W odlewnictwie mianem glin formierskich określa się bardzo drobnoziarniste, plastyczne materiały mineralne, składające się przede wszystkim z uwodnionych glinokrzemianów.

Z punktu widzenia mineralogicznego i chemicznego gliny formierskie dzieli się na trzy grupy (7):

I gliny bentonitowe (montmorillonitowe),
II gliny kaolinitowe,
III gliny illitowe.

Elementem składowym struktury wszystkich minerałów gliniastych są czworościany — SiO_4 oraz ośmiościany $Al(OH)_6$, które połączone są ze sobą w dwuwymiarowe sieci. W zależności od stosunku krzemionki do tlenku glinu powstają różne struktury tych sieci, decydujące o charakterze danego minerału.

Jak już wspomniano, gliny formierskie stosuje się do sporządzania mas formierskich i rdzeniowych dla nadania tym masom wy-

trzymałości mechanicznej w stanie wilgotnym oraz po wysuszeniu. Liczne doświadczenia z praktyki odlewniczej, jak i badania naukowe wykazały, że takie właściwości wykazują dwie klasy glin:

a) gliny formierskie zwyczajne,

b) gliny formierskie bentonitowe.

Do glin formierskich zwyczajnych zalicza się te gliny, które zawierają głównie kaolinit, illit lub podobny tej grupie minerał albo mieszaninę tych materiałów. Gliny bentonitowe zawierają minerały grupy montmorillonitu, tj. montmorillonit, beidelit, nontronit lub hektoryt i w związku z tym prawidłową ich nazwą powinny być gliny montmorillonitowe. Nazwa glin bentonitowych pochodzi od miejscowości Fort Benton w USA, gdzie po raz pierwszy odkryto złoża tych glin i ta nazwa jest szeroko rozpowszechniona wśród odlewników.

Gliny formierskie typu kaolinitowego lub illitowego są stosunkowo szeroko rozpowszechnione na powierzchni ziemi, natomiast gliny bentonitowe występują rzadko. W przemyśle istnieją różne sposoby podziału glin, zależnie od kryterium przyjętego dla danej gałęzi przemysłu. Rozróżnia się zatem podział na gliny ogniotrwałe (wysoko-, średnio- i niskoogniotrwałe), plastyczne (wysoko-, średnio i niskoplastyczne), tłuste, półtłuste i chude.

Istotną dla odlewnictwa cechą glin jest ich siła wiążąca przede wszystkim w stanie wilgotnym. Gliny formierskie zwyczajne wykazują znaczne różnice własności wiążących i dlatego dzieli się je na kilka grup: gliny słabowiążące, gliny średniowiążące, gliny trwałe na sucho, gliny trwałe na wilgotno, gliny wysokowiążące.

Opisany powyżej podział glin formierskich na klasy i grupy oraz warunki techniczne, jakim one powinny odpowiadać, przedstawia norma resortowa RN-56/MPM-22002. W odniesieniu do glin bentonitowych norma ta nie dzieli ich na dalsze grupy.

Oprócz wytrzymałości mechanicznej masa formierska musi mieć dostateczną przepuszczalność (porowatość, zdolność przenikania gazu) i jednocześnie być jak najbardziej drobnoziarnista. Ważną rolę odgrywa tu lepiszcze, które z jednej strony nadaje spoistość i wytrzymałość, a z drugiej strony obniża przepuszczalność masy. Odlewnicy dążą do stosowania takiego lepiszcza, które użyte w niewielkiej ilości nadawałoby dostateczną wytrzymałość masie formierskiej.

Następną cechą lepiszcza jest jego „długowieczność", tzn. odporność na działanie ciepła zalewanego metalu (9). Wyrazem tej odporności jest wysokość przeciętnej straty wytrzymałości na ściskanie w stanie wilgotnym masy formierskiej z lepiszczem po wykonaniu szeregu kolejnych odlewów lub zmiana wytrzymałości masy formierskiej po wyprażeniu lepiszcza w temperaturze 900°C w ciągu dwu godzin.

GLINY BENTONITOWE

Głównym ich składnikiem jest montmorillonit o wzorze $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot nH_2O$. Barwa czystego montmorillonitu może być biała, szarawa, różowa, lekko niebieska, żółta lub zielona. Jest to materiał miękki i tłusty w dotyku. Temperatura topnienia w granicach 1250—1300°. Zawartość wody w montmorillonicie waha się zależnie od wysokości ciśnienia pary wodnej w otoczeniu — w czasie suchej pogody montmorillonit traci część wody, natomiast w okresie deszczów pochłania wodę.

Do grupy montmorillonitu należą jeszcze następujące minerały: nontronit, w którym zamiast jonów $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ występują częściowo jony $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, beidelit, zawierający więcej Al niż montmorillonit, i hektoryt, w którym jony $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ zastąpione są częściowo jonami $Mg^{\cdot\cdot}$.

Gliny bentonitowe znacznie przewyższają gliny zwyczajne wytrzymałością nadawaną masom formierskim. Natomiast ujemną cechą glin bentonitowych jest ich szybkie wysychanie, co z kolei powoduje osypliwość masy formierskiej, sprzyjającą zaprószeniom odlewów. Przy pierwszych próbach dokonywanych w USA po I wojnie światowej stosowano wyłącznie bentonity naturalne, które zawierały montmorillonit sodowy. Były to bentonity z Wyoming. Europejskie wapniowe bentonity nadają masom również dobre własności wytrzymałościowe, ale masy te szybciej wysychają niż z bentonitami sodowymi i wykazują większe skłonności do tworzenia strupów na odlewach (1, 7, 8, 10). W bentonitach wapniowych jony wapniowe można stosunkowo łatwo wymieniać na jony sodowe przez aktywowanie za pomocą niektórych związków sodu jak węglan, wodorotlenek sodu — sposób ten jest szeroko stosowany w różnych krajach europejskich.

Z iłów bentonitowych i bentonitów związanych z utworami miocenu najbardziej są znane w Polsce iły i bentonity z okolic Chmielnika koło Kielc. W pierwszych latach po wojnie były one intensywnie eksploatowane zarówno dla przemysłu odlewniczego, jak i dla naftowego. Głównie wydobywano bentonity, które miały znacznie lepsze własności niż iły bentonitowe.

Bentonity w okolicach Chmielnika występują jako prawie jednolita warstwa grubości od kilku do kilkunastu cm pod przykryciem iłów zielonawoszarych, których miąższość sięga kilku do kilkunastu metrów. Sama wkładka czystych bentonitów nie jest jednorodna i można w niej rozróżnić odmiany: białą, szarą, kremową i różową. Bentonity te mają konsystencję kredowatą i łatwo dają się kruszyć w palcach (5).

Opisane w niniejszej pracy bentonity i iły bentonitowe pochodzą w przeważającej części z okolic Chmielnika oraz Górek koło Pińczowa. Wyjątek stanowią jedynie iły z kopalni węgla

brunatnego w Niesłuszu koło Konina — jednak niska ich jakość dyskwalifikuje je jako materiały dla przemysłu odlewniczego (2). Dla porównania własności naszych bentonitów z bentonitami zagranicznymi przebadano również bentonity jugosłowiańskie i węgierskie, które należą do produktów uaktywnionych sodą.

Próbki glin z kopalni w stanie surowym suszono w temperaturze nie przekraczającej 80° na wolnym powietrzu. Tak niska temperatura suszenia gwarantowała stałość własności wiążących glin spowodowanych suszeniem. Wysuszone gliny mielono w mieszarce laboratoryjnej, kołotowej typu Simpson, przy całkowicie opuszczonych kołach. Porcje zmielonej gliny przesiewano przez sito nr 70 (prześwit 0,21 mm), a części, które nie przeszły przez sito, mielono w dalszym ciągu w mieszarce. Jako zasadę przyjęto, że 95% próbki musi przejść przez sito nr 70. Po zmieleniu gliny sprawdzano jej stopień rozdrobnienia przyjmując, że glina jest dobrze zmielona, jeżeli przynajmniej 60% gliny przechodzi przez sito nr 100 (prześwit 0,149 mm).

W przypadku otrzymywania glin wysuszonych i zmielonych sprawdzano ich stopień rozdrobnienia i jeżeli był on niedostateczny, gliny domielano zgodnie z podanym wyżej założeniem.

Jako podstawowe kryterium przydatności glin dla celów formierskich przyjęto oznaczanie wytrzymałości na ściskanie mas w stanie wilgotnym przy różnym dodatku badanej gliny oraz przy różnych zawartościach wody. Do sporządzania mas stosowano we wszystkich badaniach piasek kwarcowy, płukany z Krzeszówka. Do badań sporządzano masy zawierające 12%, 10%, 8% i wyjątkowo 6% gliny, przy czym resztę do 100% stanowił piasek kwarcowy. Przy każdym określonym procencie gliny sporządzano trzy masy o różnej zawartości wody, mianowicie o 3%, 4,5%, 6% i wyjątkowo o 8%. Jeżeli masa sporządzona z dodatkiem danej gliny wykazywała wytrzymałość na ściskanie wyższą niż 0,5 kG/cm² przy zawartości 4,5% wody, zakładano, że nadaje się do celów odlewniczych — oczywiście z zastrzeżeniem, że dodatek gliny w żadnym przypadku nie będzie przekraczał 12—14% oraz że przepuszczalność masy nie będzie zbyt niska. Zasadniczo przyjmowano, że jakość danej gliny jest dobra, jeżeli wytrzymałość na zgniatanie przy 10% gliny i przy zawartości wody 4,5% jest wyższa od wartości 0,5 kG/cm². Tym kryterium posługiwano się przy ocenie poszczególnych zbadanych gatunków gliny.

Oprócz oznaczania wytrzymałości na zgniatanie w stanie wilgotnym oznaczano również przepuszczalność, twardość i płynność. Określano także temperaturę spiekania poszczególnych glin oraz przeprowadzono oznaczanie wytrzymałości na ściskanie w stanie wilgotnym mas, wyprażonych w temperaturach podwyż-

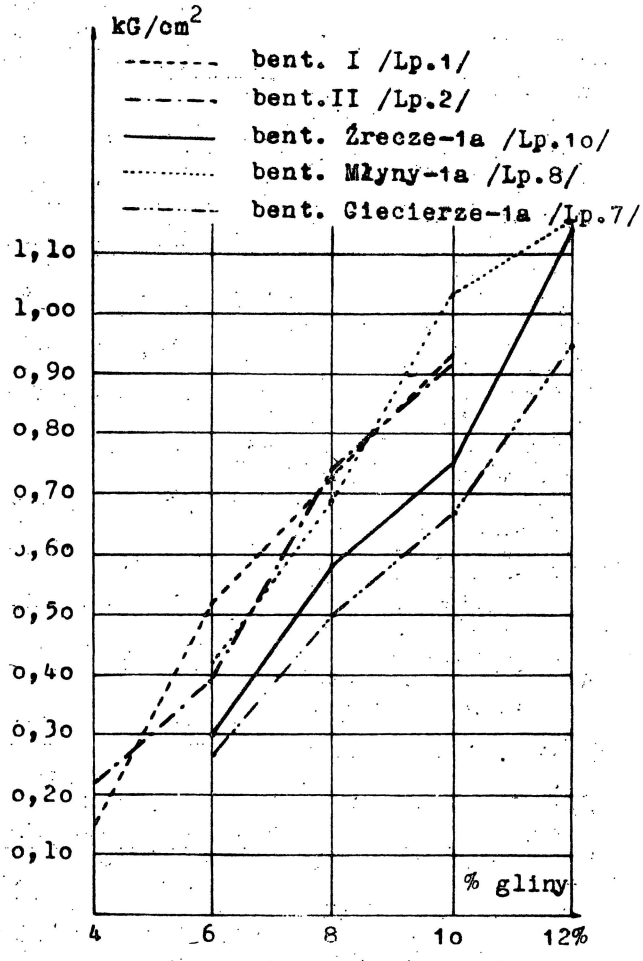
Tabela 1

WŁASNOŚCI BENTONITÓW I IŁÓW BENTONITOWYCH

Materiał badany	Wytrzymałość kG/cm²	Przepuszczalność cm⁴/G. min	Dodatek gliny do masy %	Temp. spiekania °C
1	2	3	4	5
Bentonit I — z Chmielnika	0,93	130	6—8	1100
Bentonit II — z Chmielnika	0,92	110	6—8	1150
Bentonit II Ł — z Chmielnika	0,83	120	5—8	1150
Ił bentonitowy z Chmielnika	0,66	110	8—10	1150
Ił + bentonit	0,95	110	6—8	1100
Mieszanina: ił bentonitowy (50%) + bentonit II Ł (50%)	0,65	100	10	1100
Bentonit „Ciecierze" — 1a (Chmielnik)	1,03	130	8	1150
Bentonit „Młyny" — 1a (Chmielnik)	0,67	105	8—10	1100
Bentonit „Młyny" — 1b (Chmielnik)	0,67	105	10	1100
Bentonit „Źrecze" — 1a (Chmielnik)	0,75	125	8	1150
Bentonit „Źrecze" — 1b (Chmielnik)	0,60	110	8—10	1150
Bentonit „Źrecze" — 1c (Chmielnik)	0,58	120	10	1150
Ił bentonitowy z okolic Chmielnika	0,45	80	12	1200
Bentonit z Pińczowa. Próbka nr 1 z szybiku nr III	0,86	100	8	1050
Bentonit z Pińczowa. Próbka nr 2 z szybiku nr IX	0,51	100	10—12	1150
Bentoit z Pińczowa. Próbka nr 3 z szybiku nr 9	0,59	120	8—10	1150
Bentonit z Pińczowa. Próbka nr 4 z przekopu kolejowego	0,53	110	10	1050
Bentonit z Pińczowa. Próbka nr 1	0,82	120	8	1100
Bentonit z Pińczowa. Próbka nr 2	0,79	120	8—10	1100
Bentonit z Pińczowa. Próbka nr 3	0,15	100	nie nad. się	1100
Bentonit z Pińczowa. Próbka nr 4	0,62	100	10	1150
Bentonit z firmy „Barwinit"	0,77	140	8	1150
Ił bentonitowy. Konin 1 (1)	0,35	75	nie nad. się	1100
Ił bentonitowy. Konin 2 (2)	0,37	85	„	1100
Ił bentonitowy. Konin 2 (3)	0,41	100	„	1050
Ił bentonitowy. Konin 2 (4)	0,23	95	„	1150
Ił bentonitowy. Konin 2 (5)	0,38	85	„	1100
Bentonit jugosłowiański M-73 (8% gliny)	0,73	120	6	1150
Bentonit jugosłowiański M-83. (8% gliny)	0,65	105	8	1150
Bentonit jugosłowiański V-6 (8% gliny)	0,80	120	6	1100
Bentonit A — biały z Drezdenka	0,63	120	10	1050
Bentonit B — żółty z Drezdenka	0,50	100	10—12	1100
Bentonit węgierski	1,16	110	6	1150
Bentonit niemiecki „Heico"	0,94	105	6	1100
Ił bentonitowy	0,50	70	10—12	1150

szonych — w temperaturach 500°, 600°, 700°, 800°C przez dwie godziny.

W tabeli I zestawiono wyniki badań bentonitów i iłów bentonitowych, przy czym w kolumnie 2 podano wytrzymałość na zgniatanie w stanie wilgotnym masy o dodatku gliny 10% i 4,5% wody, a w kolumnie 3 — przepuszczalność tejże masy. W kolumnie 4 podano, czy dana glina może być stosowana do mas formierskich czy też nie, a jeżeli może być stosowana, to przy jak dużym dodatku gliny. W kolumnie 5 podano temperaturę spiekania czystych glin.

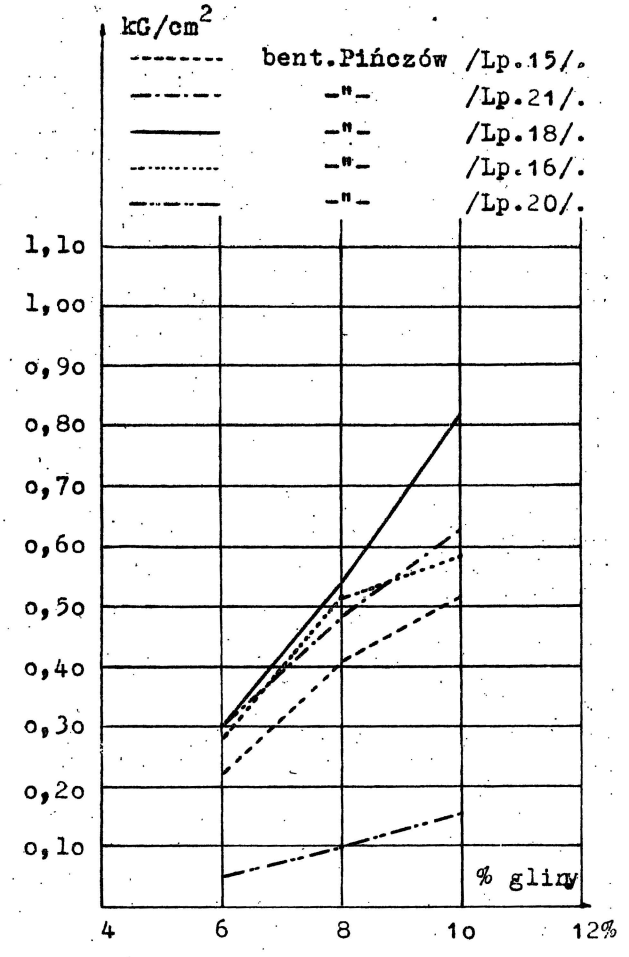


Ryc. 1. Wytrzymałość na ściskanie w stanie wilgotnym, mas z dodatkiem bentonitów z rejonu Chmielnika przy zawartości wody 4,5%

Fig. 1. Squeezing resistance of masses in the wet state, with addition of bentonites from Chmielnik area, of 4,5 per cent water content

Na ryc. 1 podano wykresy wytrzymałości na zgniatanie mas w stanie wilgotnym z dodatkiem bentonitów z rejonu Chmielnika przy zawartości wody 4,5%, w zależności od procentowej zawartości bentonitów, a na ryc. 2 analogiczne wykresy dla mas z dodatkiem bentonitów z Górek koło Pińczowa. Na ryc. 3 przedstawiono analogiczne wykresy dla mas z dodatkiem iłu bentonitowego, przy czym próbki tych iłów zostały pobrane w różnych okresach czasu. Na ryc. 4 przedstawiono wykresy dla mas z dodatkiem bentonitów zagranicznych. Liczby porządkowe, podane w nawiasach na ryc. 1, 2, 3 i 4 przy nazwach bentonitów czy iłów bentonitowych, odpowiadają liczbom porządkowym bentonitów z tabeli I.

Bentonity „A" — biały i „B" — żółty z Drezdenka są w rzeczywistości bentonitami z Chmielnika, które są suszone i mielone w Wytwórni Materiałów Budowlanych i Mineralnych w Drezdenku (województwo Zielonogórskie). Porównując jednak ich jakość z bentonitem I czy II, których próbki zostały wysuszone i zmielone w Instytucie Odlew-



Ryc. 2. Wytrzymałość na ściskanie w stanie wilgotnym, mas z dodatkiem bentonitów z rejonu Pińczowa przy zawartości wody 4,5%

Fig. 2. Squeezing resistance of masses in the wet state, with addition of bentonites from Pinczów area, of 4,5 per cent water content

nictwa, należy stwierdzić, że jakość bentonitów z Drezdenka jest niższa — co może jest spowodowane niewłaściwym suszeniem.

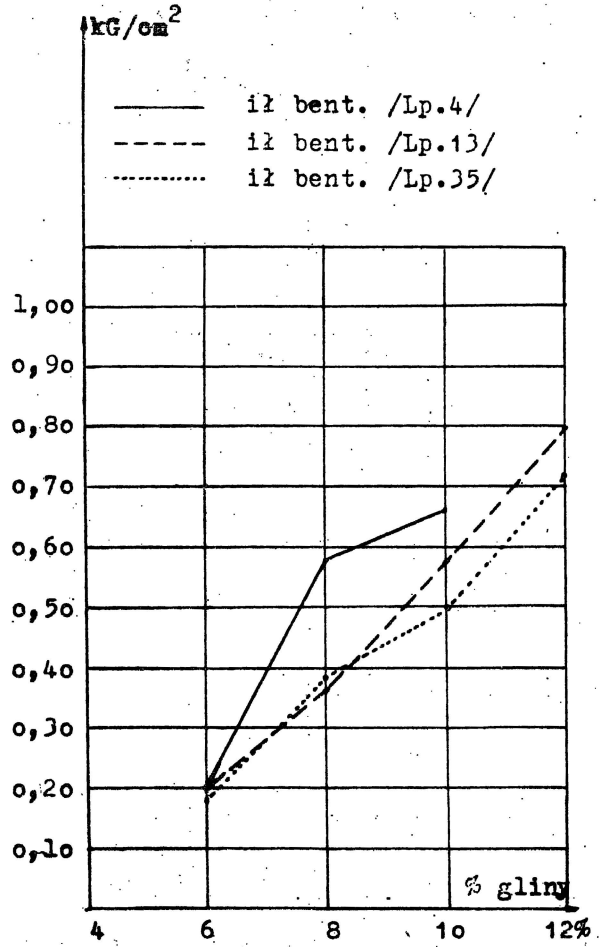
Jakość bentonitów z Górek koło Pińczowa jest niższa niż bentonitów z Chmielnika, jednak należy je wziąć pod uwagę jako materiał do mas syntetycznych.

Bentonit z firmy „Barwinit" jest suszonym i mielonym bentonitem z Chmielnika.

Biorąc pod uwagę własności bentonitów zagranicznych, przedstawione na ryc. 4, widać

wyraźnie, że bentonity te wykazują wyższe własności wytrzymałościowe na ściskanie w stanie wilgotnym niż bentonity krajowe, których własności wytrzymałościowe zostały podane na ryc. 1 i 2. Należy tu zaznaczyć, że bentonity zagraniczne są bentonitami uaktywnionymi, najczęściej sodą — natomiast bentonity krajowe są produktami naturalnymi.

Ze względu na niewielkie zasoby czystych bentonitów w kraju i wysokie koszty ich eksploatacji zwrócono uwagę na duże pokłady iłów bentonitowych. Iły te można dodawać do mas po uprzednim ich wysuszeniu i zmieleniu



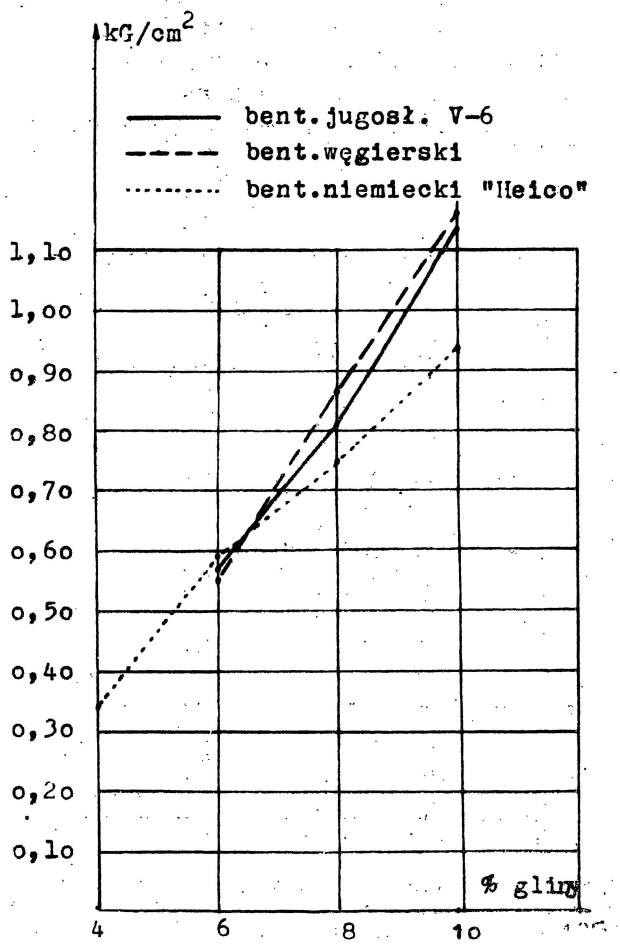
Ryc. 3. Wytrzymałość na ściskanie w stanie wilgotnym, mas z dodatkiem iłów bentonitowych przy zawartości wody 4,5%

Fig. 3. Squeezing resistance of masses in the wet state, with addition of bentonite clays, of 4,5 per cent water content

bez jakiejkolwiek dalszej ich przeróbki. W tym przypadku dodaje się je przeciętnie w ilości najczęściej 10%, a nawet w ilości 12%, a jedynie rzadko w ilości 8%. Zwiększony dodatek iłu do mas obniża ich przepuszczalność, temperaturę spiekania, a jednocześnie zwiększa ilość wad odlewniczych. Należy tu jeszcze raz przypomnieć, że bentonity i iły bentonitowe z okolic Chmielnika zawierają montmorillonity wapniowe a nie sodowe.

Te względy spowodowały zajęcie się zagadnieniem aktywowania iłów bentonitowych, tzn. wymianą jonów wapniowych na sodowe. Tego rodzaju proces powoduje między innymi wzrost własności wytrzymałościowych iłów, co jest najistotniejsze z punktu widzenia mas syntetycznych. Problem ten został omówiony w sposób ogólny w jednej z prac na temat stosowania bentonitów w przemyśle odlewniczym (2).

Iły z kopalni węgla brunatnego w Niesłuszu koło Konina, otrzymane za pośrednictwem Instytutu Geologicznego w Warszawie, okazały się materiałami bezwartościowymi dla przemysłu odlewniczego.



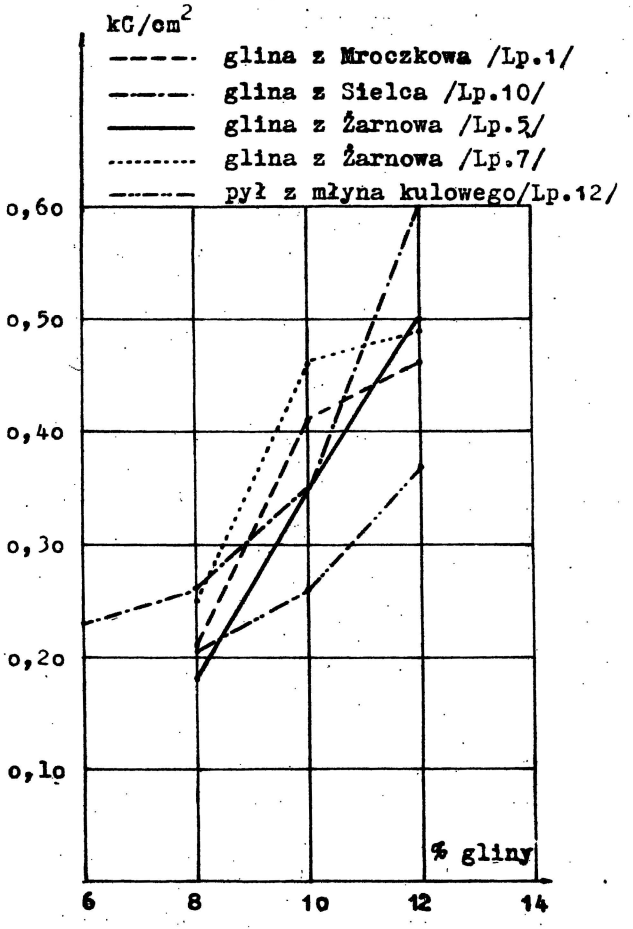
Ryc. 4. Wytrzymałość na ściskanie w stanie wilgotnym, mas z dodatkiem bentonitów zagranicznych, przy zawartości wody 4,5%

Fig. 4. Squeezing resistance of masses in the wet state, with addition of foreign bentonites, of 4,5 per cent water content

GLINY KAOLINITOWE (OGNIOTRWAŁE)

Gliny te stosuje się najczęściej do mas formierskich na sucho, na odlewy żeliwne i staliwne oraz do sporządzania form szamotowych na odlewy staliwne. Głównym składnikiem tych glin jest kaolinit o wzorze ogólnym $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, zawierający teoretycznie około 39,3% Al_2O_3 i blisko 14,0% wody związanej. Gliny kaolinitowe określa się często mianem glin ogniotrwałych, gdyż stanowią podstawowy surowiec do wyrobu materiałów

ogniotrwałych. Jak wynika z układu równowagi: tlenek glinu — krzemionka, ze wzrostem zawartości tlenku glinu wzrasta jednocześnie punkt topnienia. Bardzo korzystną cechą glin kaolinitowych jako surowców do wyrobu materiałów ogniotrwałych jest ich wysoka temperatura spiekania i topnienia oraz najniższa ze wszystkich glin skurczliwość.



Ryc. 5. Wytrzymałość na ściskanie w stanie wilgotnym, mas z dodatkiem glin z rejonu opoczyńskiego przy zawartości wody 4,5%

Fig. 5. Squeezing resistance of masses in the wet state, with addition of loams from Opoczno area, of 4,5 per cent water content

Ważnym zagadnieniem jest sprawa produktów rozkładu termicznego i przemian fazowych minerałów ilastych, a zwłaszcza kaolinitu. Procesy te bardzo przejrzyście ujął J. J. Marais (7):

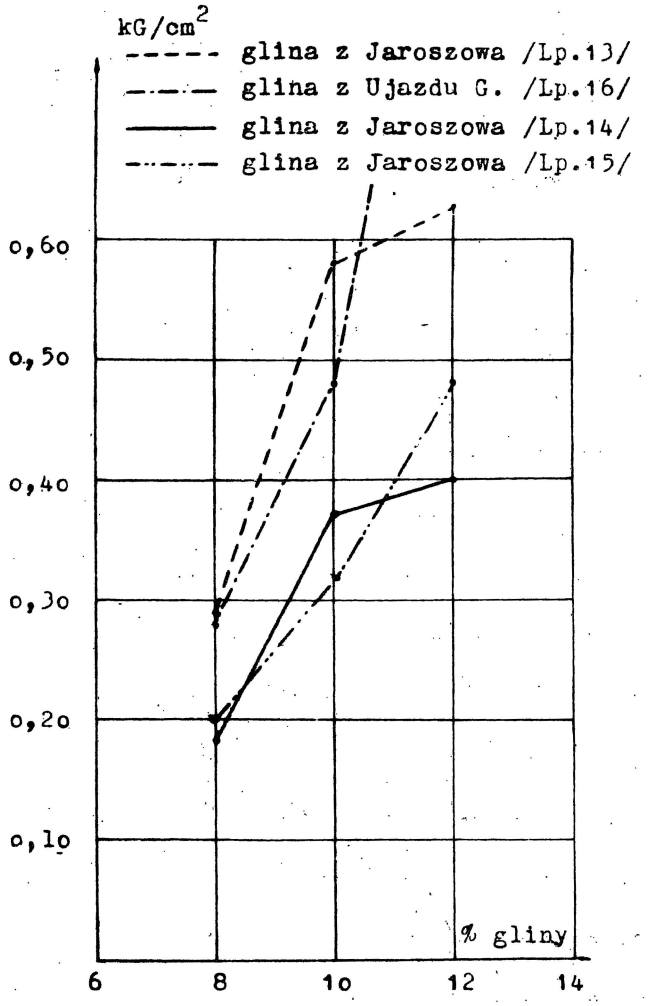
a) W temperaturze 20—150° uchodzi woda wolna i hygroskopijna.

b) W temperaturze 400—600° następuje utrata dwóch drobin wody, przy czym ma miejsce reakcja endotermiczna, jednocześnie zachodzi wzrost objętości właściwej i zmniejsza się plastyczność.

c) W temperaturze 850—1050° zachodzi reakcja egzotermiczna, w wyniku której zachodzi dysocjacja na Al_2O_3 i SiO_2 i tworzy się w formie bezpostaciowej mullit $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ oraz trydymit SiO_2.

d) W temperaturze powyżej 1350° rozpoczyna się krystalizacja mullitu.

e) W temperaturze powyżej 1470° trydymit staje się nietrwały i przechodzi w krystobalit.



Ryc. 6. Wytrzymałość na ściskanie w stanie wilgotnym, mas z dodatkiem glin z rejonu Jaroszowa przy zawartości wody 4,5%

Fig. 6. Squeezing resistance of masses in the wet state, with addition of loams from Jaroszów area, of 4,5 per cent water content

f) W temperaturze 1545° tworzy się eutektyka między krystobalitem i mullitem o składzie 5,5% Al_2O_3 i 94,5% SiO_2.

g) W temperaturze 1745—1790° jest ostateczny punkt topnienia właściwego kaolinitu, o składzie 45,87% Al_2O_3 i 54,13% SiO_2.

Czysty kaolinit jest biały, ma ciężar właściwy 2,58—2,60 G/cm³. Budowa krystalograficzna kaolinitu wykazuje, że składa się on z dwusieciowych pakietów, przy czym odległość płaszczyzn krystalograficznych od siebie jest bardzo mała: 7,2 Å. Cała struktura kaolinitu jest dosyć sztywna. Sieci krystalograficzne są na zewnątrz elektrycznie obojętne.

Niekorzystną własnością glin kaolinitowych jest ich niska siła wiążąca w stanie wilgotnym — dla osiągnięcia dostatecznej wytrzymałości mas w stanie wilgotnym musi się ich dodawać więcej niż glin bentonitowych.

Z glin ogniotrwałych z rejonu opoczyńskiego przebadano gliny z kopalń w Mroczkowie, Żarnowie, Sielcu. Gliny z kopalń w Żarnowie zalicza się do gatunku G3, tj. o ogniotrwałości zwykłej najmniej 169 sP (31 sS) i oznacza symbolem G3—Ż, a gliny z kopalni w Mroczkowie zalicza się do gatunku G4, tj. o ogniotrwałości zwykłej najmniej 165 sP (29 sS) i oznacza symbolem G4—M. Są to gliny tłuste na granicy z chudymi. Glina z Sielca wyróżnia się wysoką ogniotrwałością zwykłą najmniej 173 sP (33 sS) — zalicza się ją do gatunku G2.

Z glin rejonu jaroszowskiego (strzegomskiego) przebadano gliny z Jaroszowa G3 i G5 — pobrane w stanie wysuszonym i zmielonym, z „Opoczyńskich Zakładów Materiałów Ogniotrwałych" oraz glinę G3 z kopalni „Stanisław" i dwie gliny z kopalni w Ujeździe Górnym. Gliny z Jaroszowa zalicza się do gatunku G3 i do gatunku G5, przy czym glinę w gatunku G3 z kopalni „Stanisław" oznacza się symbolem G3—S, a gliny w gatunku G3 z kopalni w Ujeździe Górnym — symbolem G3—U.

Sposób przygotowania próbek glin do badań jak i same badania wykonano analogicznie jak przy glinach bentonitowych.

W tabeli II wymieniono wszystkie przebadane gliny ogniotrwałe (3), przy czym kolumny 2, 3, 4 i 5 podają analogiczne dane jak w tabeli I.

Na ryc. 5 podano wykresy wytrzymałości na ściskanie w stanie wilgotnym mas z dodatkiem glin z rejonu opoczyńskiego przy zawartości wody 4,5% w zależności od procentowej zawartości glin, a na ryc. 6 analogiczne wykresy dla mas z dodatkiem glin z rejonu jaroszowskiego. Liczby porządkowe podane w nawiasach na ryc. 5 i 6 przy nazwach glin odpowiadają liczbom porządkowym glin z tabeli II.

Do sporządzania syntetycznych mas formierskich można stosować niektóre gliny z rejonu Opoczna i rejonu Jaroszowa, jednak należy je dodawać w ilości przeciętnej 12—14%. Gliny z Piekar koło Jaroszowa (czarne i brązowe) mają wprawdzie zadowalające własności wiążące, ale nie nadają się do sporządzania mas formierskich, gdyż masy przy zawartości wody 4,5% oraz powyżej stają się błotniste i lepią się silnie do mieszarki i foremki.

Niekorzystnie na własności wytrzymałościowe dostarczanych glin, wysuszonych i zmielonych, wpływa także niedostateczny ich przemiał. Własności wytrzymałościowe tych glin byłyby jeszcze niższe, niż podane w tabl. II, gdyby nie stosowano dodatkowego ich przemiału przed badaniami laboratoryjnymi.

Złoża glin ogniotrwałych wykazują na ogół bardzo zmienne własności z punktu widzenia ich przydatności dla przemysłu odlewniczego, przy ewentualnym wyborze jakiegoś złoża dla odlewnictwa należałoby to złoże szczegółowo przebadać i w razie pozytywnej o nim opinii zabezpieczyć dla potrzeb przemysłu odlewniczego.

Brak jest wspólnego kryterium jakości glin dla przemysłu materiałów ogniotrwałych i dla przemysłu odlewniczego i dlatego właśnie przemysł odlewniczy nie jest w stanie wykorzystać opracowanej dokumentacji złóż, którą dysponuje przemysł materiałów ogniotrwałych.

Tabela II

WŁASNOŚCI GLIN OGNIOTRWAŁYCH

Materiał badany	Wytrzymałość, kG/cm²	Przepuszczalność cm⁴/G. min	Dodatek gliny do masy %	Temp. spiekania, °C
1	2	3	4	5
Glina z Mroczkowa G4. Pobrana z „Opoczyńskich Zakładów Materiałów Ogniotrwałych"	0,41	120	12—14	1150
Glina z Mroczkowa G4	0,23	90	nie nadaje się	1150
Glina z Mroczkowa 1. Szyb As. Iły rudne	0,16	100	„	1200
Glina z Mroczkowa 2. Iły rudne	0,22	120	„	1050
Glina z Żarnowa. Szyb 70. Zawęglona	0,35	80	12—14	1250
Glina z Żarnowa. Szyb 68. Żażelaziona	0,32	80	12—14	1250
Glina z Żarnowa. Szyb Cieślika	0,47	90	12—14	1150
Glina z Żarnowa G3. Pobrana z OZMO	0,25	100	12—14	1150
Glina z Żarnowa. Szyb 70. Użyteczna	0,28	95	12—14	1250
Glina z Sielca G2. Pobrana z OZMO	0,35	110	12—14	1250
Glina z Sielca G2	0,39	100	12—14	1100
Pył z młyna kulowego	0,27	110	nie nadaje się	1250
Glina z Jaroszowa G3. Pobrana z OZMO	0,58	100	10—12	1250
Glina z Jaroszowa G5. Pobrana z OZMO	0,37	90	nie nadaje się	1100
Glina z Jaroszowa G3 z kopalni „Stanisław" strona wschodnia	0,32	90	nie nadaje się	pow. 1350
Glina z Ujazdu Górnego. 1 ława G5 (ze skrywki)	0,47	100	10—12	1200
Glina z Ujazdu Górnego. 2 — ława — G4	0,39	85	12—14	1150
Glina z Piekar koło Jaroszowa — czarna	0,59	100	nie nadaje się	1300
Glina z Piekar koło Jaroszowa — brązowa	0,58	100	„	1250

GLINY ILLITOWE

Prawie każde lepiszcze naturalnego zailonego piasku zawiera gliny illitowe, które wykazują lepsze własności wiążące niż gliny kaolinitowe (6, 7). Z naturalnych piasków można stosować tylko te, które zawierają wysoki procent lepiszcza. Pod względem chemicznym i strukturalnym illity podobne są do montmorillonitów. Niektóre gliny illitowe nadają się dobrze jako lepiszcze do syntetycznych mas formierskich, jednak większość z nich ma niską wartość z następujących względów (7):

a) Spiekają się w zbyt niskiej temperaturze, w około 1200°. Tę niską spiekalność powoduje wysoka zawartość składników alkalicznych, jak: tlenki wapnia, sodu, tlenek potasu oraz wysoka zawartość Fe_2O_3 i MgO.

b) Ulegają odwodnieniu w niskiej temperaturze, zwykle w temperaturze 500—550° i wskutek tego mają niską trwałość.

c) Niektóre gliny illitowe mają wysoką wytrzymałość w stanie wilgotnym, ale jednocześnie wytrzymałość mas po wysuszeniu jest niska, znacznie niższa niż przy glinach montmorillonitowych.

GLINY NIETYPOWE

Oprócz typowych glin formierskich, jak bentonitowe czy ogniotrwałe, przemysł odlewniczy stosuje również różne gliny, które określamy tu mianem glin nietypowych. Gliny te najczęściej pochodzą z niewielkich złóż, nie opracowanych przez geologów — przy czym o stosowaniu ich w poszczególnych odlewniach często decyduje niewielka odległość złóż od odlewni, co wpływa na obniżkę ceny glin. Z drugiej strony brak dostaw glin ogniotrwałych o dobrej jakości często zmusza odlewnie do szukania glin z pomniejszych złóż, których jakość w nielicznych przypadkach jest dobra, a nawet bardzo dobra. Gliny nietypowe są najczęściej glinami kaolinitowymi i illitowymi, czasem można wśród nich znaleźć gliny bentonitowe.

Sposób przygotowania próbek glin do badań jak i same badania wykonano analogicznie jak przy glinach bentonitowych.

Omówione poniżej gliny pochodzą ze złóż rozmieszczonych w różnych stronach kraju, przy czym niektóre gliny znane są dobrze odlewnikom, inne nie są jeszcze należycie rozpoznane i stosowane są tylko przez nieliczne odlewnie (4).

W tab. III wymieniono szereg nietypowych glin, przy czym kolumny 2, 3, 4 i 5 podają analogiczne dane jak w tabl. I i II.

Na ryc. 7 przedstawiono wytrzymałości na ściskanie w stanie wilgotnym mas z dodatkiem różnych glin przy zawartości wody 4,5% w zależności od procentowej zawartości glin.

Na uwagę zasługuje dobrze znana glinka kaolinowa z Antoninka, dostarczana w stanie wysuszonym i zmielonym przez Poznańską Chemiczną Spółdzielnię Pracy. Różnica między własnościami dwóch próbek gliny, pobranych w różnym czasie do badań, jest znaczna — wynika więc z tego konieczność stałej kontroli każdej dostawy gliny, nawet w przypadku dobrze znanej jej jakości i stałego jej stosowania. Np. glina GS—III dostarczana przez firmę „Barwinit" w ogóle nie nadaje się do użytku do syntetycznych mas formierskich. Natomiast glina z Krzeszówka jest substancją powstałą z odmytego w odstojnikach piasku kwarcowego, ma ona bardzo niskie własności wiążące.

Glina Miodary z okolic Tarnowskich Gór i glina z Jonika w Bobrownikach Śląskich są raczej stosowane w odlewniach zakładów śląskich, w innych stronach Polski stosowane są tylko w wyjątkowych przypadkach.

Gliną rzadziej stosowaną jest glina z okolic Ostrzeszowa.

Ziemia krzemionkowa „kwaszona" dostarczana jest przez Biuro Dostaw Odlewnictwa w Katowicach w stanie wysuszonym i zmielonym. Glina „Grab-Myszka" i glina PS-Barszów należą do glin ogniotrwałych — ich własności wiążące są bardzo niskie.

IŁOŁUPKI PODKARPACKIE

Badaniem tych glin Instytut Odlewnictwa zajął się z inicjatywy Centralnego Urzędu Geologii, który zwrócił uwagę na możliwość

Tabela III

WŁASNOŚCI GLIN NIETYPOWYCH

Materiał badany	Wytrzymałość, kG/cm²	Przepuszczalność cm³/G. min	Dodatek gliny do masy %	Temp. spiekania, °C
1	2	3	4	5
Glina kaolinowa z Antoninka. Próbka 1.	0,70	95	10	1050
Glina kaolinowa z Antoninka. Próbka 2.	0,32	115	12—14	1100
Glina z Ostrzeszowa.	0,24	80	nie nadaje się	1100
Glina GS-III z firmy „Barwinit"	0,14	150	„	pow. 1350
Glina z Krzeszówka	0,17	85	„	1200
Glina Miodary z okolic Tarnowskich Gór	0,31	95	12—14	1100
Glina z kopalni Jonik koło Bobrownik Śląskich	0,11	110	nie nadaje się	1150
Ziemia krzemionkowa „Kwaszona"	0,58	110	10—12	1200
Glina Grab - Myszka z Parszowa koło Wąchocka	0,16	80	nie nadaje się	1250
Glina PS — Parszów	0,22	85	„	pow. 1350
Spoiwo „SB"	0,73	110	8—10	1200

ich wykorzystania dla odlewnictwa. Iłołupki występują na całym Podkarpaciu, przy czym większe ich złoża stwierdzono w Trepczy, Załużu, Cieszynie, Bykowcach, Kozłówku. Iłołupki po wysuszeniu są bardzo twarde i mielenie ich jest dość utrudnione. Próbki iłołupków otrzymano za pośrednictwem Terenowej Stacji Karpackiej IG w Krakowie.

Iłołupki z Trepczy mają barwę czekoladową, gdy iłołupki z Załuża, Cieszyna i Kozłowa są zielonawe.

Badania wstępne wykazały, że na ogół własności wiążące iłołupków są zbyt niskie, by mogły znaleźć zastosowanie w przemyśle odlewniczym. Badań szerszych nad iłołupkami jako lepiszczem do syntetycznych mas formierskich nie prowadzono i nie można twierdzić z całą stanowczością, że nie ma złóż iłołupków, które by nie wykazywały stosunkowo dobrych własności wiążących.

WNIOSKI

W wyniku wykonanych badań stwierdzono:

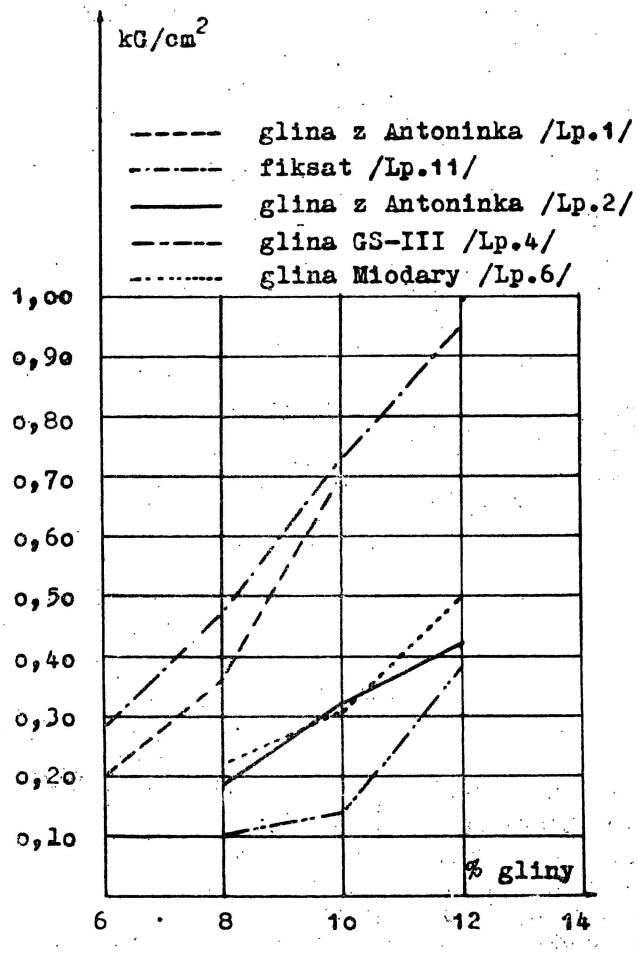
1. W rejonie Chmielnika występują dwa rodzaje glin bentonitowych (montmorillonitowych): bentonity wapniowe i iły bentonitowe. Bentonity mają wysokie własności wiążące już w stanie surowym (R_c^w = 0,90 kG/cm² przy 10% dodatku bentonitu), lecz niewielkie są ich zasoby. Iły bentonitowe występujące nad złożami bentonitów mają w stanie surowym własności technologiczne wyższe niż gliny ogniotrwałe, a niższe niż bentonity (R_c^w = 0,50 kG/cm² przy 10% iłu bentonitowego. Przez uaktywnienie wytrzymałość ta wzrasta do około 0,90 kG/cm²). Złoża iłów są bardzo duże i zostały udokumentowane przez Zarząd Przedsiębiorstw Wiertniczo-Poszukiwawczych Przemysłu Naftowego w Krakowie. Należy zająć się także wykorzystaniem bentonitów z Górek koło Pińczowa.

2. Gliny ogniotrwałe wykazują bardzo zmienne i na ogół niskie własności technologiczne na wilgotno (od 0,27 do 0,50 kG/cm² przy 10% dodatku gliny), są natomiast dostatecznie wytrzymałe na sucho. Oprócz tego przemiał tych glin jest nieodpowiedni dla odlewnictwa. Własności technologiczne glin można poprawić przez lepszy przemiał glin.

3. Iłołupki podkarparckie z powodu zbyt niskich własności wiążących nie mogą być brane pod uwagę przez przemysł odlewniczy. Jako ostateczne wnioski należy przyjąć:

A. Dla potrzeb odlewnictwa nadają się trzy rodzaje surowców wiążących: 1) gliny ogniotrwałe, 2) ziemia krzemionkowa z Lachówka zbadana w ciągu poprzednich lat przez Instytut Odlewnictwa, 3) bentonity i uaktywnione iły bentonitowe.

B. W ogólnej masie zapotrzebowania odlewnictwa na surowce wiążące do mas formierskich 25% powinno przypadać na gliny kaolinitowe (ogniotrwałe) a 75% na gliny bentonitowe uaktywnione. W ilości 25% zapotrzebowania, która ma być pokryta dostawami glin kaolinitowych, może znaleźć zastosowanie również ziemia krzemionkowa z Lachówka.



Ryc. 7. Wytrzymałość na ściskanie w stanie wilgotnym, mas z dodatkiem różnych glin przy zawartości wody 4,5%

Fig. 7. Squeezing resistance of masses in the wet state, with addition of various loams, of 4,5 per cent water content

C. Należy jak najszybciej zrealizować budowę zakładu przeróbki i uaktywnienia iłów bentonitowych w Chmielniku koło Kielc. Uaktywnione iły będą pokrywać oprócz przemysłu odlewniczego również potrzeby przemysłu naftowego szczególnie do sporządzania płuczek wiertniczych.

LITERATURA

1. Ableidinger K. M. — Beitrag zur Beurteilung von Giesserei-Bentoniten, „Giesserei Nachrichten" 1957, nr 2, s. 3—8.
2. Buciewicz J., Rzepa T. — Własności krajowych bentonitów i iłów bentonitowych z punktu widzenia ich przydatności dla przemysłu odlewniczego. Prace Instytutu Odlewniczego nr 3—4/58, 1960, tom IX, s. 163—182.
3. Buciewicz J., Rzepa T. — Zastosowanie glin ogniotrwałych z rejonu Opoczna i Jaroszowa do syntetycznych mas formierskich. Prace Instytutu Odlewnictwa nr 1/59, 1960, tom X.

4. Buciewicz J., Rzepa T. — Badania laboratoryjne nietypowych glin jako lepiszcza do mas formierskich. Prace Instytutu Odlewnictwa nr 2/59, 1960, tom X.
5. Głogoczowski J. J. — Niektóre własności bentonitów i iłów bentonitowych z Chmielnika. „Rocznik PTG" tom XXVII, 1957, s. 195—220.
6. Hofmann F. — Modern concepts on clay minerals for foundry sands. "The British Foundryman" kwiecień 1959, s. 161—170.
7. Marais J. J. — Foundry clays. "The British Foundryman" styczeń 1959, s. 4—9.
8. Moltoni E. — Terre e sabbie naturali e sintetiche. „Fonderia Italiana" 1957, nr 3 s. 106—110.
9. Petrzžela L. — Własności materiałów formierskich w wysokich temperaturach. „Przegląd Odlewnictwa" 1957, nr 3.
10. Schwiete H. E. — Theoretische und praktische Probleme der Bentonitforschung. 23 Internationale Giesserei-Kongres. Vortrag Nr 112, Düsseldorf 1956 (wrzesień).

SUMMARY

The results of two years research works for domestic bentonite clays useful in the metallurgic industry are presented.

In the introduction to the paper the superiority of the synthetic moulding masses against the natural ones is discussed.

There has been made a division of the clays into bentonite, kaolinite and illite clays and the general characteristics discussed. As the criterion of quality of the investigated clays a squeezing resistance of masses in the wet state has been taken into account.

The bentonites and bentonite clays from Chmielnik and Górki near Pińczów, the fire-clays from the Opoczno and Jaroszów areas as well as non-typical clays and Subcarpathian clay-slates have been investigated. The conclusions and remarks concerning the clays for metallurgical purposes are given.

РЕЗЮМЕ

Статья содержит результаты двухлетних поисков собственных глин для литейной промышленности. Во вступлении обосновано преимущество синтетических формовочных масс над естественными. Проведено подразделение глин на бентонитовые, каолинитовые и иллитовые, с описанием основных свойств этих глин. В виде критерия качества исследуемых глин принято определение сопротивления сжатию во влажном состоянии. Были исследованы бентониты и бентонитовые глины из Хмельника и Гурок около Пиньчова, огнеупорные глины из района Опочна и Ярошова, а также нетипичные предкарпатские глины и глинистые сланцы. Приведены выводы и замечания относительно использования глин в литейном производстве.