

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

**C**ORAZ 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 eksploataowania dużych złóż piasków kwarcowych w Krzeszówku, w województwie lubelskim oraz udokumentowania złóż piasków w Grudzeniu. Złóża piasków kwarcowych są bogate i w zupełności zaspokoją na dłuższy okres czasu zapotrzebowanie przemysłu odlewniczego.

Często jednak odlewnie napotykać 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 korzystniej-

sze 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 „głina” 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 —  $\text{SiO}_4$  oraz osmiościany  $\text{Al}(\text{OH})_6$ , które połączone są ze sobą w dwuwymiarowe sieci. W zależności od stosunku krzemionki do tlenu 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 giny, 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 nisko-plastyczne), 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 słabowiązące, gliny średniowiązące, gliny trwałe na sucho, gliny trwałe na wilgotno, gliny wysokowiązące.

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 spoiwość 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.

Głównym ich składnikiem jest montmorillonit o wzorze  $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot nH_2O$ . Barwa czystego montmorillonitu może być biała, szara, 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  $Al^{3+}$  występują częściowo jony  $Fe^{3+}$ , beidelit, zawierający więcej  $Al$  niż montmorillonit, i hektoryt, w którym jony  $Al^{3+}$  zastąpione są częściowo jonami  $Mg^{2+}$ .

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 ilów bentonitowych i bentonitów związanych z utworami miocenu najbardziej są znane w Polsce ility 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 ility bentonitowe.

Bentonity w okolicach Chmielnika występują jako prawie jednolita warstwa grubości od kilku do kilkunastu cm pod przykryciem ilów 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 kredową i łatwo dają się kruszyć w palcach (5).

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

## WŁASNOŚCI BENTONITÓW I IŁÓW BENTONITOWYCH

brunatnego w Niestuszu 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.

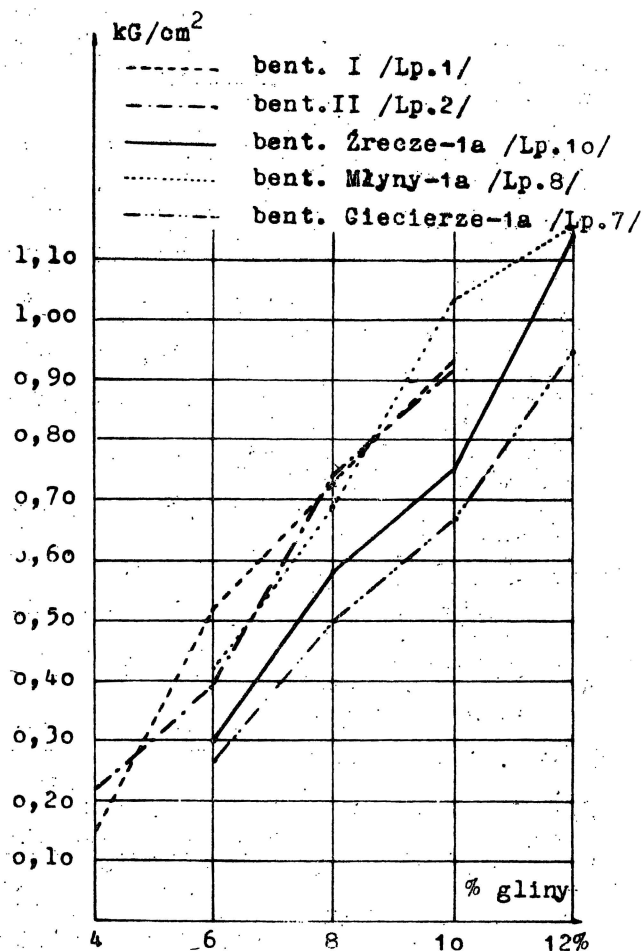
Jako podstawowe kryterium przydatności glin dla celów formierskich przyjęto oznaczenie wytrzymałości na ściskanie mas w stanie wilgotnym przy różnym dodatku badanej gliny oraz przy różnych zawartościach wody. Do sporządzania mas stosowano we wszystkich badaniach piasek kwarcowy, płukany z Krzeszówka. 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/cm<sup>2</sup> 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/cm<sup>2</sup>. 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 oznaczenie wytrzymałości na ściskanie w stanie wilgotnym mas, wyprażonych w temperaturach podwyż-

Materiał badany	Wytrzymałość kG/cm <sup>2</sup>	Przepuszczalność cm <sup>3</sup> /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
II bentonitowy z Chmielnika	0,66	110	8—10	1150
II + bentonit	0,95	110	6—8	1100
Mieszanka: II bentonitowy (50%) + bentonit II Ł (50%)	0,65	100	10	1100
Bentonit „Ciecierz” — 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 „Żrecze” — 1a (Chmielnik)	0,75	125	8	1150
Bentonit „Żrecze” — 1b (Chmielnik)	0,60	110	8—10	1150
Bentonit „Żrecze” — 1c (Chmielnik)	0,58	120	10	1150
II 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
Bentonit 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
II bentonitowy. Konin 1 (1)	0,35	75	nie nad. się	1100
II bentonitowy. Konin 2 (2)	0,37	85	„	1100
II bentonitowy. Konin 2 (3)	0,41	100	„	1050
II bentonitowy. Konin 2 (4)	0,23	95	„	1150
II 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
II 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 ilów 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.



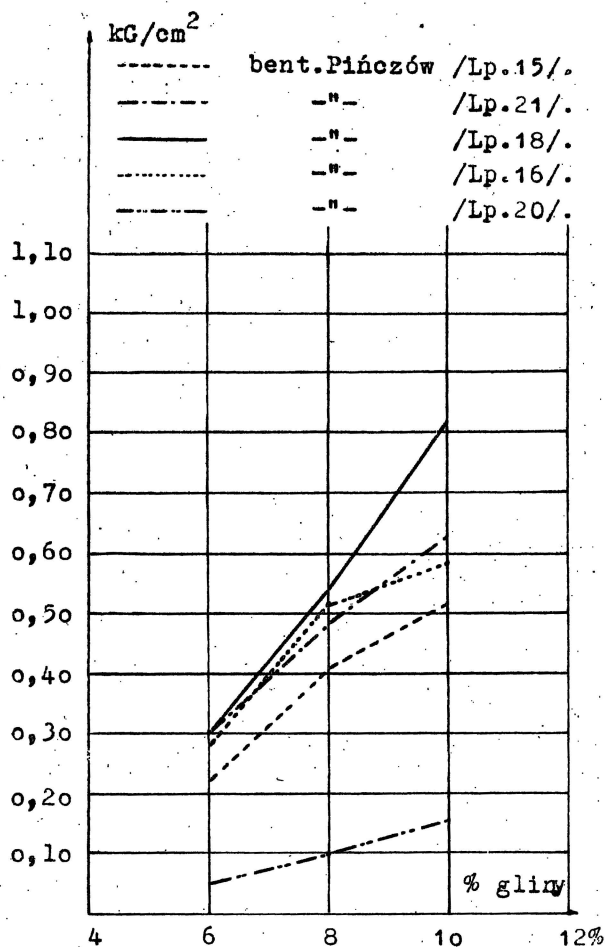
Ryc. 1. Wytrzymałość na ściskanie w stanie wilgotnym, mas z dodatkiem bentonitów z rejonu Chmielnika przy zawartości wody 4,5%.

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 ilu bentonitowego, przy czym próbki tych ilów zostały pobrane w różnych okresach czasu. Na ryc. 4 przedstawiono wy-

kresy dla mas z dodatkiem bentonitów zagranicznych. Liczby porządkowe, podane w nawiasach na ryc. 1, 2, 3 i 4 przy nazwach bentonitów czy ilów 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 Dreźnie (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 Pińczów area, of 4,5 per cent water content

nictwa, należy stwierdzić, że jakość bentonitów z Drezdenka jest niższa — co może być 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.

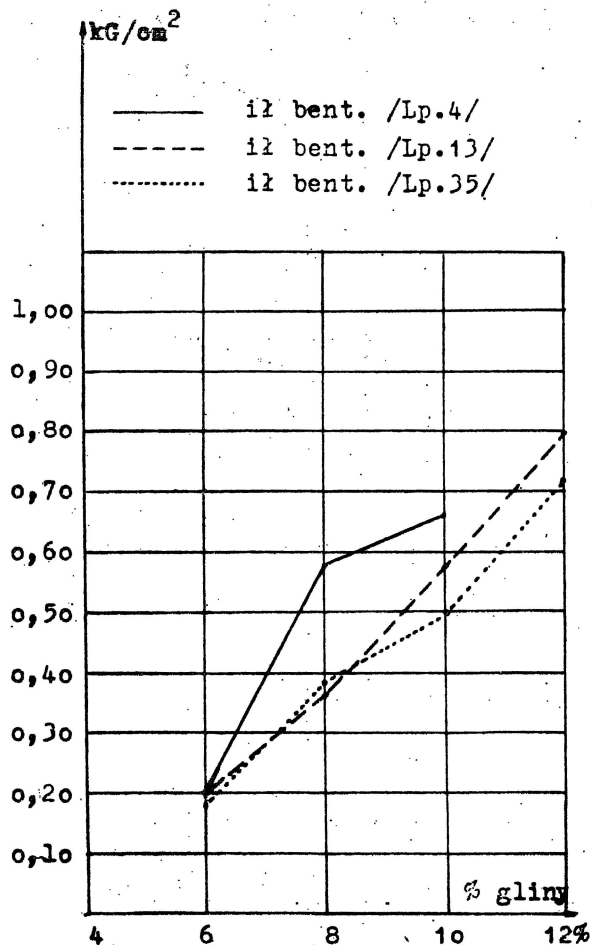
Bentonit z firmy „Barwinit” jest suszonym i mielonym bentonitem z Chmielnika.

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 ilów bentonitowych. Iły te można dodawać do mas po uprzednim ich wysuszeniu i zmieleniu



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

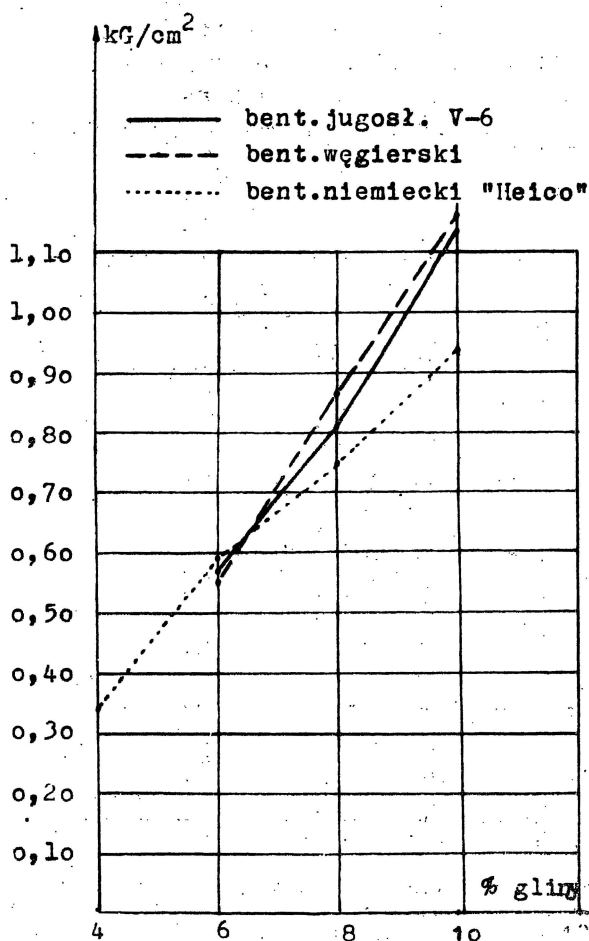
Fig. 3. Squeezing resistance of masses in the wet state, with addition of bentonite clays, of 4,5 per cent water content

bez jakiegokolwiek 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 łu do mas obniża ich przepuszczalność, temperaturę spiekania, a jednocześnie zwiększa ilość wad odlewniczych. Należy tu jeszcze raz przypomnieć, że bentonity i ły bentonitowe z okolic Chmielnika zawierają montmorillonity wapniowe a nie sodowe.

Te względy spowodowały zajęcie się zagadnieniem aktywowania ilów bentonitowych, tzn.

wymianą jonów wapniowych na sodowe. Tego rodzaju proces powoduje między innymi wzrost własności wytrzymałościowych ilów, 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.



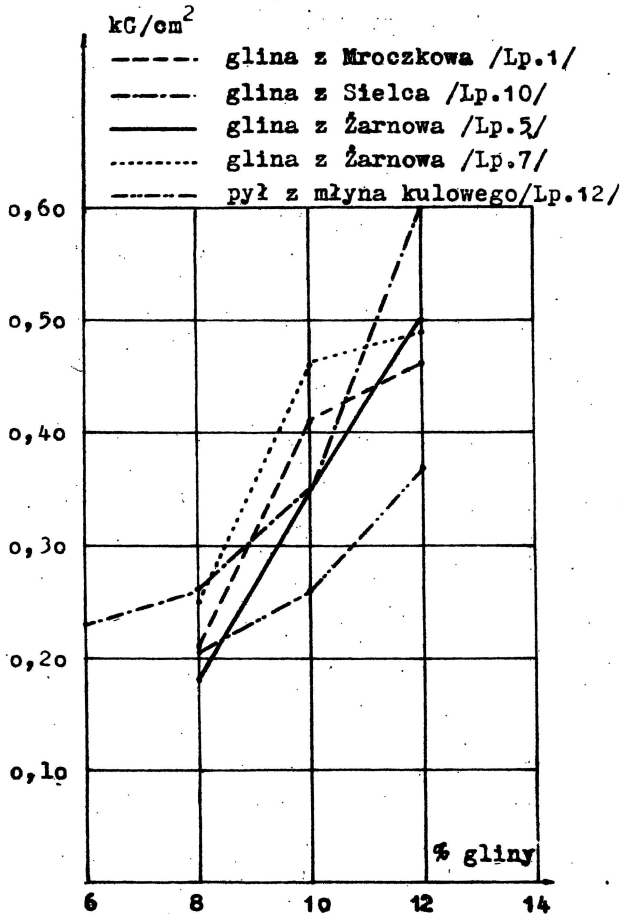
Ryc. 4. Wytrzymałość na ściskanie w stanie wilgotnym, mas z dodatkiem bentonitów zagranicznych, przy zawartości wody 4,5%

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 stalowe oraz do sporządzania form szamotowych na odlewy stalowe. 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 kaolinowe 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 przejrzysto ujął J. J. Marais (7):

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

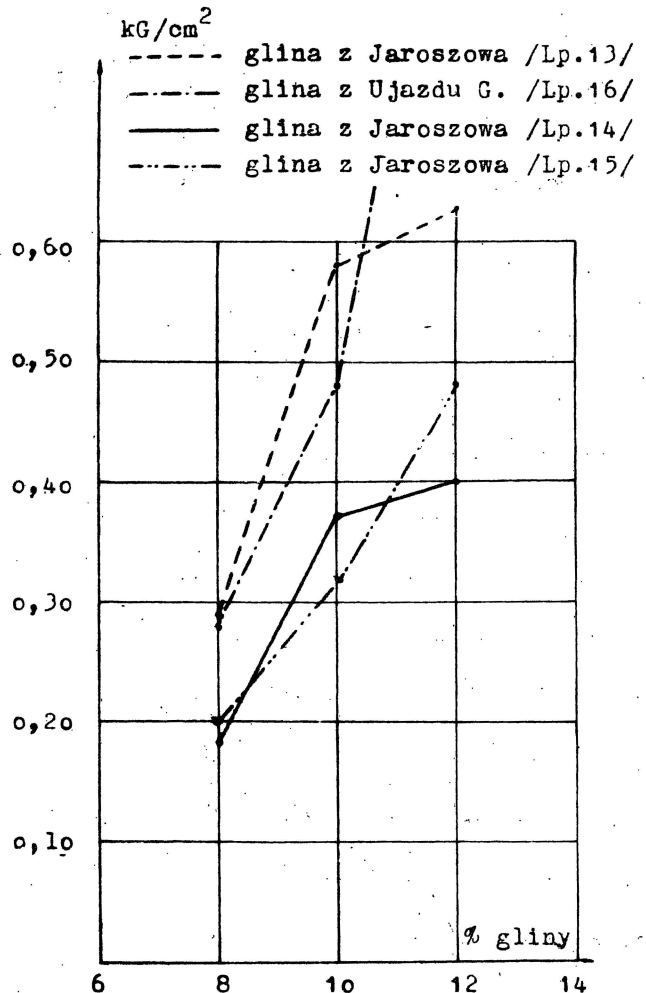
b) W temperaturze 400—600° następuje utrata dwóch drobin wody, przy czym ma miejsce reakcja endotermiczna, jednocześnie zachodzi wzrost objętości właściwej i zmniejsza się plastyczność.

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 krystalit.



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

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

f) W temperaturze 1545° tworzy się eutektyka między krystalitem 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  $G/cm^3$ . Budowa krystalograficzna kaolinitu wykazuje, że składa się on z dwusieczowych 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 obciążone.

Niekorzystną własnością glin kaolinowych 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—Z, 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. Gлина z Sielca wyróżnia się wysoką ogniotrwałością zwykłą najmniej 173 sP (33 sS) — zalicza się ją do gatunku G2.

Z glin rejonu jaroszewskiego (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 jaroszewskiego. 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 Piekara 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 lepia się silnie do mieszarki i foremki.

Niekorzystnie na własności wytrzymałościowe dostarczanych glin, wysuszonych i zmielonych, wpływa także niedostateczny ich przebieg. Własności wytrzymałościowe tych glin byłyby jeszcze niższe, niż podane w tabl. II, gdyby nie stosowano dodatkowego ich przebiegu 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 złożo szczegółowo przebadać i w razie pozytywnej o nim opinii zabezpieczyć dla potrzeb przemysłu odlewniczego.

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

Tabela II

WŁASNOŚCI GLIN OGNIOTRWAŁYCH

Material badany	Wytrzymałość, kC/cm <sup>2</sup>	Przepuszczalność cm <sup>3</sup> /C. 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 Cieśliska	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 Piekara koło Jaroszowa — czarna	0,59	100	nie nadaje się	1300
Glina z Piekara koło Jaroszowa — brązowa	0,58	100	„	1250

## GLINY ILLITOWE

Prawie każde lepiszcze naturalnego zailitowanego 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 glina 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 odstożnikach 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-Barzów należą do glin ogniotrwałych — ich własności wiążące są bardzo niskie.

## ILEOLUPKI PODKARPACKIE

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

Tabela III

### WŁASNOŚCI GLIN NIETYPOWYCH

Material badany	Wytrzymałość, kG/cm <sup>2</sup>	Przepuszczalność cm <sup>3</sup> /C. min	Dodatek gliny do masy%	Temp. spiekania, °C
1	2	3	4	5
Glina kaolinowa z Antoninka. Próbką 1.	0,70	95	10	1050
Glina kaolinowa z Antoninka. Próbką 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
Spoivo „SB”	0,73	110	8—10	1200



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

Iłolupki z Trepczy mają barwę czekoladową, gdy iłolupki z Załuża, Cieszyna i Kozłowa są zielonawe.

Badania wstępne wykazały, że na ogół własności wiążące iłolupków są zbyt niskie, by mogły znaleźć zastosowanie w przemyśle odlewniczym. Badań szerszych nad iłolupkami jako lepiszczem do syntetycznych mas formierskich nie prowadzono i nie można twierdzić z całą stanowczością, że nie ma złóż iłolupków, 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 ily bentonitowe. Bentonity mają wysokie własności wiążące już w stanie surowym ( $R_w = 0,90 \text{ kG/cm}^2$  przy 10% dodatku bentonitu), lecz niewielkie są ich zasoby. Ily bentonitowe występujące nad złożami bentonitów mają w stanie surowym własności technologiczne wyższe niż gliny ogniotrwałe, a niższe niż bentonity ( $R_w = 0,50 \text{ kG/cm}^2$  przy 10% ily bentonitowego. Przez uaktywnienie wytrzymałość ta wzrasta do około  $0,90 \text{ kG/cm}^2$ ). Złoża ily 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.

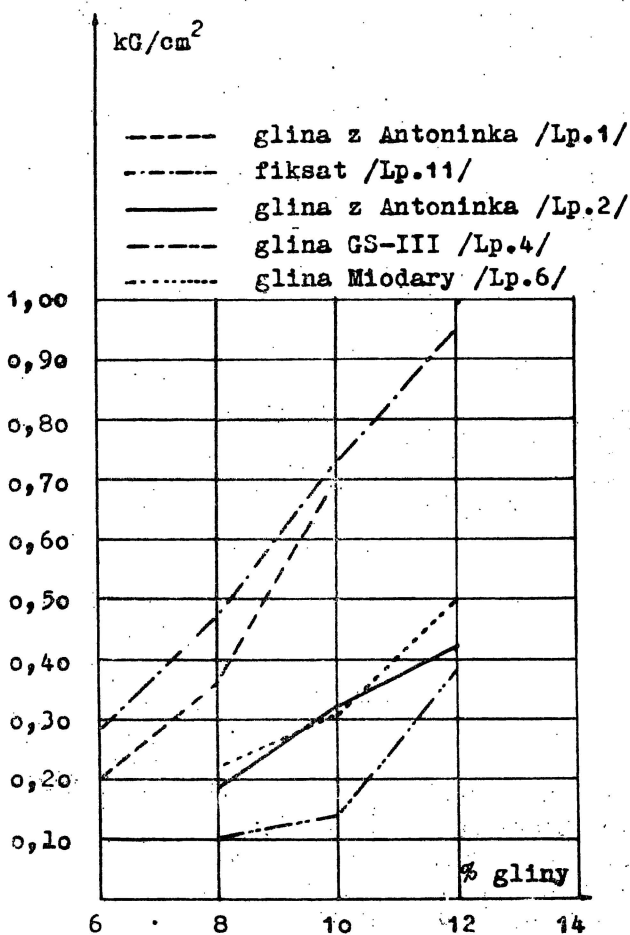
2. Gliny ogniotrwałe wykazują bardzo zmienne i na ogół niskie własności technologiczne na wilgotno (od  $0,27$  do  $0,50 \text{ kG/cm}^2$  przy 10% dodatku gliny), są natomiast dostatecznie wytrzymałe na sucho. Oprócz tego przemiał tych glin jest nieodpowiedni dla odlewnictwa. Własności technologiczne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

3. Iłolupki podkarpackie 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 ily 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 ily bentonitowych w Chmielniku koło Kielc. Uaktywnione ily 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 ily 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 Jarosowa 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 ilów 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. Petrzżela 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 Jarosów 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.