

BADANIA DOLNOŚLĄSKIEGO ZWIETRZAŁEGO BAZALTU Z DUNINOWA I MOŻLIWOŚCI JEGO ZASTOSOWANIA W PRZEMYSŁE ODLEWNICZYM

UKD 553.532.068.36(438—14):66.042.214

Na Dolnym Śląsku stwierdzono występowanie kilkuset wylewów bazaltowych, powstałych w wyniku działalności wulkanicznej, którym towarzyszą utwory piroklastyczne takie, jak tufy i tufity. W procesie wietrzenia tych utworów powstały osady ilaste (5, 6). W ramach prac nad możliwością wykorzystania tych złóż podjęto próbę zastosowania ich w przemyśle odlewniczym jako lepszycy syntetycznych kwarcowo-ilowych mas formierskich. Lepiszczami tymi mogą być materiały zawierające montmorylonit, przerosły montmorylonitowo-illitowe, illit, kaolinit i glaukonit. Te bowiem minerały mają zasadniczy wpływ na technologiczne własności lepiszcza i nadają masie formierskiej wytrzymałość, odporność na ścieranie, plastyczność i trwałość itd.

W Polsce eksploatowane są duże pokłady glin kaolinowych i ilu montmorylonitowego występującego pomiędzy pokładami węgla kamiennego. Brak natomiast glin montmorylonitowych i stąd import szlachetnych lepiszczy odlewniczych tzw. bentonitów, zawierających ponad 70% montmorylonitu. Dlatego też wstępnie przebadano dziesięć dolnośląskich złóż zwietrzałego bazaltu, określając ich własności podstawowe i technologiczne (3). Uzyskane wyniki wykazały, że niektóre własności odpowiadają wymaganiom stawianym lepiszczom syntetycznych mas formierskich służących do wykonywania wilgotnych i suchych form odlewniczych jednorazowego użycia.

Własności mas formierskich, na które wpływ ma rodzaj i ilość dodawanego lepiszcza dla najprostszych i najmniejszych form zalewanych aluminium i jego stopami powinny wynosić co najmniej:

— wytrzymałość na ściskanie w stanie wilgotnym

$$R_c^w = 0,050 \frac{MN}{m^2}$$

— przepuszczalność w stanie wilgotnym p_w —

$$= 0,51 \cdot 10^{-6} \frac{cm^4}{N \cdot s}$$

— płynność 75 do 80% (8).

Własności takie lub znacznie wyższe spośród przebadanych dolnośląskich złóż zapewniały próbki pobrane z pokładów w Duninowie (ryc. 1). W celu podwyższenia własności materiały te poddano segregacji mechanicznej i uszlachetnianiu siarczanami grupy IA układu okresowego pierwiastków, jak i siarczanem baru, a wyniki tych badań przedstawiono poniżej.

BADANIA WŁASNE

Złoże z Duninowa 1 jest częścią większej pokryw lawowej i odsłania się w wysokiej na 15 m skarpie doliny Nysy Szalonej na przestrzeni około 1 km² i głębokości 20 m. Zasoby te szacowano na około 8 mln t. Pokrywa laterytowa występuje jedynie fragmentarycznie jako utwor gliniasty bogaty w utlenione związki żelaza. Poniżej zalega zwietrzały bazalt, barwy jasnoszarej z odcieniem niebieskim lub fioletowym. W kilkumetrowym profilu badanych odsłoneń nie stwierdzono większej megaskopowo rozpoznawalnej zmienności w wykształceniu petrograficznym i strukturalnym skały (6). Próbkę do przeprowadzonych badań pobrano z odkrytej skarpy w miejscu oznaczonym D1 (ryc. 1) w sposób zbiorczy, w ilości 50 kg. Suszono je dwadzieścia cztery godziny w temperaturze 333 K (60°C), rozdrabniano w mieszarce krawinkowej typu Simpson i móżdżezu oraz przesiewano przez sito o średnicy oczka 0,075 mm. Badano własności złoza z Duninowa 1 w stanie surowym, po segregacji mechanicznej i uszlachetnieniu chemicznym.

Podczas segregacji w wirówce WE6, przy 1000 obrotach na minutę i przy użyciu wody destylowanej, oddzielono około 40% gruboziarnistej frakcji. Po segregacji procentowa zawartość SiO₂, Al₂O₃, TiO₂ oraz MgO wzrosła odpowiednio o 4,5, 7, 30 i 98%. Spadła zaś zawartość CaO, K₂O i Fe₂O₃ o 100, 28 i 20%. Odnotowano także, dla próbek z Duninowa 1 po segregacji, wzrost strat prażenia o 6,25% (tab. I).

Tabela I

SKŁAD CHEMICZNY ZWIETRZAŁEGO BAZALTU Z DUNINOWA I PRZED I PO SEGREGACJI

Symbol próby	Straty prażenia	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	TiO ₂ %	CaO %	MgO %	K ₂ O %
Duninów 1	11,67	37,62	25,91	23,17	0,95	0,78	0,41	0,25
Duninów 1 po segregacji	12,40	39,31	27,67	18,57	1,24	0,00	0,81	0,18
Różnica %	6,25	4,5	7,0	-20,0	30,6	-100,0	98,0	-28,0

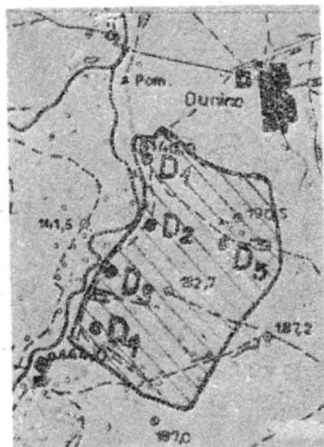
Ryc. 1. Wystąpienia zwietrzonego bazaltu w okolicy Duninowa i miejsca pobrania próbek D₁—D₅.Fig. 1. Occurrences of weathered basalts in the Duninów area and sampled points D₁—D₅.

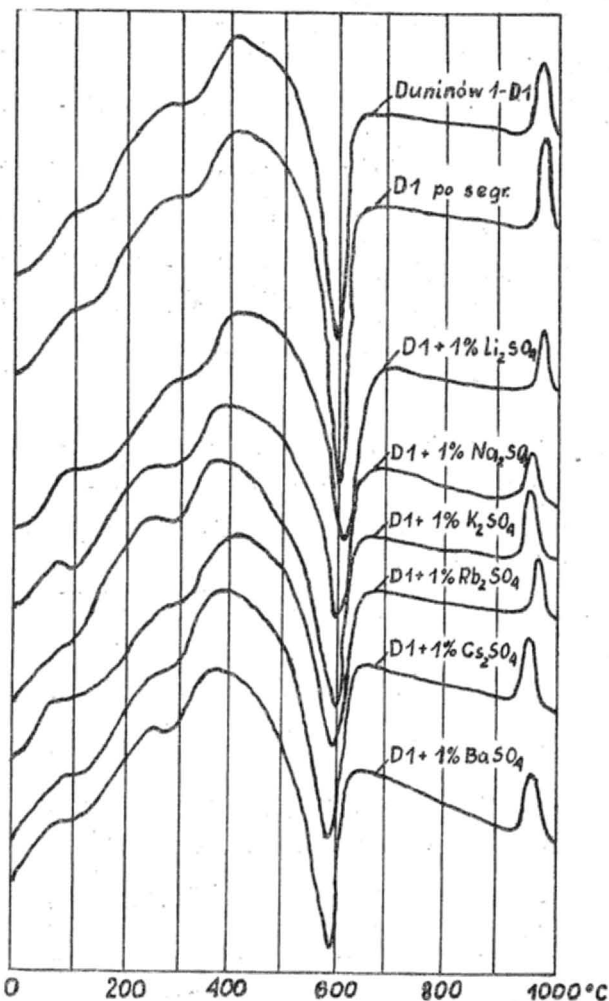
Tabela II

TEMPERATURY EKSTREMALNYCH EFEKTÓW TERMICZNYCH ZWIETRZAŁEGO USZLACHETNIANEGO BAZALTU Z DUNINOWA 1

Oznaczenie	Maksimum efektów			
	endotermicznych		egzotermicznych	
	°C	°K	°C	°K
Duninów I	120, 320, 600	393, 593, 973	390, 970	663, 1243
Duninów 1 po segregacji	120, 315, 595	393, 588, 868	380, 960	653, 1233
Duninów 1 + 1% Li ₂ SO ₄	130, 320, 600	403, 593, 873	420, 970	693, 1243
Duninów 1 + 1% Na ₂ SO ₄	105, 310, 590	378, 583, 863	410, 970	683, 1243
Duninów 1 + 1% K ₂ SO ₄	300, 590	573, 863	380, 960	653, 1233
Duninów 1 + 1% Rb ₂ SO ₄	130, 330, 580	403, 603, 853	410, 960	683, 1233
Duninów 1 + 1% Cs ₂ SO ₄	300, 580	573, 853	410, 970	683, 1243
Duninów 1 + 1% BaSO ₄	120, 300, 560	393, 573, 833	380, 940	653, 1213

Zwiększenie udziału procentowego Al₂O₃ i strat prażenia, jak i zmniejszenie zawartości Fe₂O₃ ma korzystny wpływ na własności technologiczne minerałów zastosowanych jako lepszycze mas formierskich. Przez segregację uzyskano ponadto zwiększenie efektów: endotermicznego i maksimum w temperaturze 873 K (600°C) i egzotermicznego w temperaturze 1243 K (970°C) (tab. II), (ryc. 2), co świadczy o wzroście ilości minerałów ilastych nadających wysokie własności technologiczne masom formierskim.

Z przebiegu krzywych termogravimetrycznych (ryc. 3) wykonanych w warunkach:



Ryc. 2. Krzywe termiczne różnicowe zwietrzonego bazaltu Duninów 1 po obróbce (przed i po).

Fig. 2. Differential thermal curves of Duninów 1 weathered basalt before and after the processing.

gdy:

wzorzec — czyste Al₂O₃

ciężar powietrznie suchej próbki — 1000 mg

szybkość grzania pieca — 10 deg/min.

zakres ubytku wagowego — 200 mg

wzmocnienie DTG — $\frac{1}{5}$

wzmocnienie DTA — $\frac{1}{5}$

wynika ponadto, że ubytek ciężarowy wzrasta o około 20% w stosunku do próbek surowych, co świadczy również o wzroście ilości minerałów zdolnych do hydratacji, a więc minerałów ilastych.

W celu przesłedzenia i porównania stopnia hydratacji badanych próbek zarejestrowano widma absorpcyjne w podczerwieni przy użyciu spektroskopu UR-10 techniką pastylek z 1% stężeniem badanych minerałów w bromku potasu (4). We wszystkich próbkach badanego materiału występują cha-

Tabela III

POMIARY TERMOTERMOWIMETRYCZNE ZWIETRZAŁEGO USZLACHTNIANEGO BAZALTU Z DUNINOWA 1

Oznaczenie	Ubytki ciężarowe %					Stosunek m : n	Stosunek p : s
	m	n	s	p	o		
Duninów 1	3,2	6,8	6,3	0,67	12,3	0,47	0,11
Duninów 1 po segregacji	3,5	7,6	7,0	0,77	13,9	0,46	0,11
Duninów 1 + 1% Li_2SO_4	3,1	7,0	6,3	0,63	12,8	0,44	0,10
Duninów 1 + 1% Na_2SO_4	5,0	6,3	5,2	0,5	13,7	0,79	0,09
Duninów 1 + 1% K_2SO_4	4,0	6,5	6,0	0,53	13,2	0,62	0,09
Duninów 1 + 1% Rb_2SO_4	3,7	6,4	5,9	0,53	12,8	0,58	0,09
Duninów 1 + 1% Cs_2SO_4	3,6	7,0	6,3	0,67	13,2	0,51	0,11
Duninów 1 + 1% BaSO_4	4,2	6,3	5,7	0,53	12,9	0,67	0,09

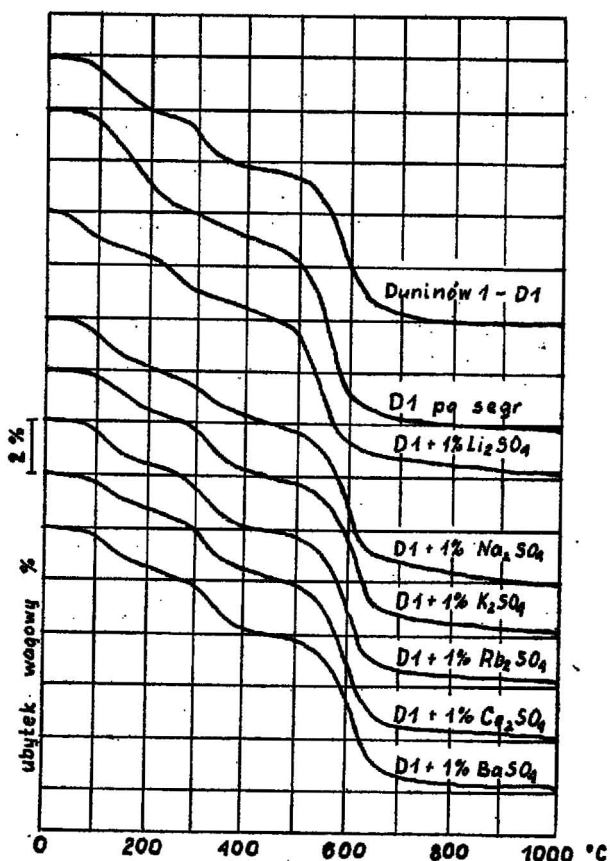
Objaśnienia do tab. III:

- m — % ubytek ciężarowy w zakresie temperatur 20–300°C (293–573 K)
n — % ubytek ciężarowy w zakresie temperatur 500–750°C (773–1023 K)
s — % ubytek ciężarowy w zakresie temperatur 500–640°C (773–913 K)
p — % ubytek ciężarowy w zakresie temperatur 640–750°C (913–1023 K)
o — % ubytek ciężarowy w zakresie temperatur 20–1000°C (292–1273 K)

Tabela IV

KOLOIDALNOŚĆ USZLACHTNIONEGO ZWIETRZAŁEGO BAZALTU Z DUNINOWA 1

Oznaczenie próbki	Wskaźnik koloidalności						
	zawartość aktywatora %						
	0	0,5	1	2	3	4	6
Duninów 1 po segregacji	24,3	—	—	—	—	—	—
Duninów 1 + Li_2SO_4	20,2	20,0	29,4	38,0	32,4	43,0	17,3
Duninów 1 + Na_2SO_4	20,2	19,6	26,8	41,4	39,4	33,6	17,0
Duninów 1 + K_2SO_4	20,2	21,6	25,6	40,0	38,4	28,8	15,0
Duninów 1 + Rb_2SO_4	20,2	15,8	23,2	27,2	21,2	24,0	11,0
Duninów 1 + Cs_2SO_4	20,2	16,8	22,8	29,0	24,2	23,4	13,4
Duninów 1 + BaSO_4	20,2	17,2	14,4	10,9	9,0	12,2	12,8



Ryc. 3. Krzywe termogravimetryczne zwietrzałego bazaltu Duninów 1 po obróbce.

Fig. 3. Thermogravimetric curves of Duninów 1 weathered basalt after the processing.

Charakterystyczne pasma absorpcyjne odpowiadające drganiom walencyjnym OH (3100 do 3600 cm^{-1}) cząstek wody śródsiściowej i absorpcyjnej oraz grup hydroksylowych warstw oktaedrycznych (3500 do 3750 cm^{-1}). Występuje także rozmyte pasmo w zakresie liczb falowych 830 do 1250 cm^{-1} , charakterystyczne dla drgań w obrębie tetraedrów krzemotlenowych (7).

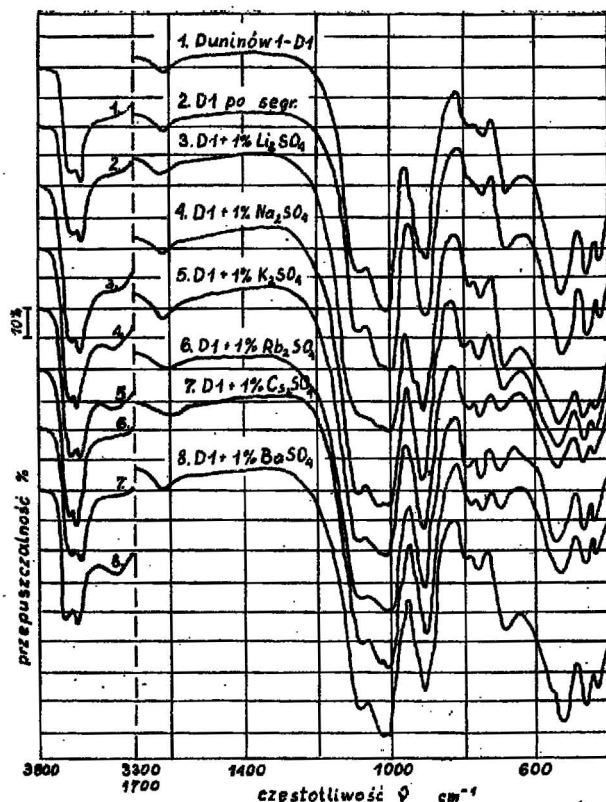
Analiza absorpcyjna w podczerwieni zwietrzałego bazaltu z Duninowa 1 przed i po segregacji nie wykazała zmian intensywności ani częstości drgań widma (ryc. 4). Również badania rentgenograficzne nie wykazują różnic zakresów katowych i intensywności występowania refleksów. Zaobserwowano natomiast w analizowanych próbkach grupy refleksów charakterystyczne dla minerałów takich, jak: kaolinit, montmorylonit, illit, kwarc i dolomit. Oznaczenia te wykonano na dyfraktoskopie TUR 10 przy promieniowaniu lampy kobaltowej CoK α , prędkości przesuwu taśmy $30^\circ/\text{min}$, płaskich preparatach proszkowych i zakresie katowym $\Theta: 2,5^\circ$ do 14° i 35° do 45° .

Opierając się na badaniach literaturowych przeprowadzono ponadto próby uszlachtnienia zwietrzałego bazaltu z Duninowa 1 wodnymi roztworami siarczanów grupy IA układu okresowego pierwiastków i siarczanem baru (2, 9) w ilości od $0,5$ do 6% . Siarczany litu, sodu, potasu, rubidu, ceszu i baru dały nieznaczne — najwyraźniej zaobserwowane dla dodatku 1% Li_2SO_4 — zmniejszenie efektu endotermicznego 973 K (600°C) i egzotermicznego 1233 K (960°C) oraz niewielkie różnice w temperaturach i wielkościach efektów termicznych zawartych w zakresie temperatur 293 do 673 K (20 do 400°C). Świadczyć tu może o pewnej zmianie odległości sieciowych montmorylonitu, co znalazło — niezbyt jednak przekonujące — potwierdzenie w badaniach dyfraktograficznych. Występują nowe i intensywniejsze refleksy w zakresie katów Θ $2,5$ do 6° (ryc. 4). Intensywniejszy refleks występuje również dla kąta Θ $11^\circ 45'$ w próbkach zawierających siarczan sodu, rubidu i baru natomiast dla kąta Θ $36,50^\circ$ w próbkach z siarczanem sodu i potasu. Tym refleksom odpowiadają od-

Tabela V

WŁASNOŚCI TECHNICZNE MAS FORMIERSKICH Z USZŁACHETNIANYM LEPISZCZEM Z DUNINOWA 1

Rodzaj lepiszcza	Włogotność zakazana Wz	Włogotność rzeczywista Wz	Stosunek wodno- ilowy K	Wytrzymałość na ściskanie				Wytrzymałość na rozciąganie R _m		Płynność (met. Diet.) L	Przepuszczalność				Osypli- wość Os
				w stanie wilgotn. R _w		w stanie suchym R _s		MN/m ²	KG/cm ²		w stanie wilgot. Pw		w stanie suchym Ps		
				MN/m ²	KG/cm ²	m ⁴ /N·s	cm ³ /G·min								
—	%	%	—	MN/m ²	KG/cm ²	MN/m ²	KG/cm ²	%	m ⁴ /N·s	cm ³ /G·min	m ⁴ /N·s	cm ³ /G·min	%		
Duninów 1	3,00	2,90	0,29	0,053	0,53	0,068	0,68	0,0038	0,038	80,0	2,36·10 ⁻⁶	138	2,68·10 ⁻⁶	166	50,85
Duninów 1 po segregacji	3,00	3,30	0,33	0,070	0,70	—	—	0,0030	0,030	81,0	3,08·10 ⁻⁶	180	—	—	62,00
Duninów 1 + 1% Li ₂ SO ₄	3,00	3,20	0,32	0,051	0,51	0,048	0,48	0,0038	0,058	78,6	3,10·10 ⁻⁶	182	5,2·10 ⁻⁶	301	40,80
Duninów 1 + 1% Na ₂ SO ₄	3,00	3,30	0,33	0,067	0,67	0,062	0,62	0,0054	0,054	79,2	3,57·10 ⁻⁶	208	4,95·10 ⁻⁶	290	62,00
Duninów 1 + 1% K ₂ SO ₄	3,00	3,00	0,30	0,100	1,00	0,061	0,61	0,0067	0,067	81,1	3,38·10 ⁻⁶	198	4,80·10 ⁻⁶	280	62,00
Duninów 1 + 1% Rb ₂ SO ₄	3,00	3,30	0,33	0,070	0,70	0,065	0,65	0,0062	0,062	80,0	2,66·10 ⁻⁶	153	3,75·10 ⁻⁶	219	62,00
Duninów 1 + 1% Cs ₂ SO ₄	3,00	2,80	0,28	0,080	0,80	0,060	0,60	0,0054	0,054	83,0	3,39·10 ⁻⁶	199	5,65·10 ⁻⁶	331	62,00
Duninów 1 + 1% BaSO ₄	3,00	2,90	0,29	0,080	0,80	0,120	1,20	0,0108	0,108	81,2	2,50·10 ⁻⁶	146	3,39·10 ⁻⁶	198	62,00



Ryc. 4. Widma absorpcyjne w podczerwieni zwietrzałego bazaltu Duninów 1 po obróbce.

Fig. 4. Infrared absorption spectra of Duninów 1 weathered basalt after the processing.

ległości sieciowe $d = 4,30$ Å i $d = 1,49$ Å, charakterystyczne dla montmorylonitu.

Po dodaniu do zwietrzałego bazaltu z Duninowa 1 wodnych roztworów wymienionych siarczanów nie zaobserwowano wzrostu intensywności widna w pasmach charakterystycznych: $V_1 = 1105$, $V_2 = 983$, $V_3 = 811$, $V_4 = 450$ cm⁻¹ (ryc. 4). Świadczyłyby to o niewzbudowaniu siarczanów w sieć krystaliczną badanego materiału. Zwrócić jednak należy uwagę na fakt pokrywania się widm wiązań Si-O⁻² i Si-O z widmami grupy siarczanów.

Koloidalność, własność dająca informację o zdolności do zmiany objętości pod wpływem absorpcji wody, jest również wskaźnikiem wielkości sił wiążących. Stąd też, w sposób przewidziany dla glin montmorylonitowych (7), przeprowadzono badania koloidalności minerałów z Duninowa 1 przed i po uszlachetniającej obróbce.

Współczynnik koloidalności gliny z Duninowa 1 (tab. III) wynosi 20%, co stanowi mniej niż połowę tego wskaźnika dla lepiszcza odlewniczego z Miłowic. Po segregacji mechanicznej wzrósł on o około 20%, a dodatki siarczanów litu, sodu i potasu pozwoliły uzyskać 40% podwyższenia koloidalności, co odpowiada wartościom lepiszczy średniej klasy.

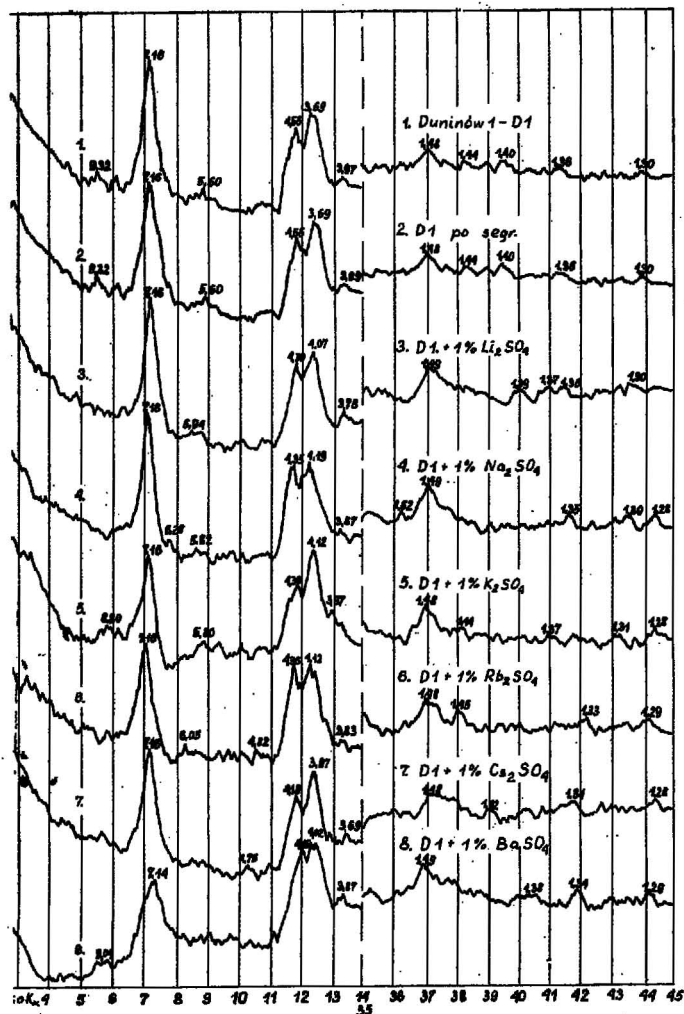
Powyższe wstępne badania stworzyły podstawę do praktycznego sprawdzenia własności technicznych mieszaniny piasek kwarcowy — lepiszcze — woda — powietrze, którą nazywa się masą formierską. Składy mas formierskich były następujące:

— 90% piasku 1K 0,21/0,15/30—80 — 1632°K z Krzeszówka

— 10% zwietrzałego bazaltu z Duninowa jako lepiszcza

— 3% wody w stosunku do ciężaru składników suchych.

Sporządzono je w mieszarce laboratoryjnej typu Simpson, zgodnie z normą MPM 22642 (10), a własności techniczne określono na laboratoryjnych kształtkach wg normy PN-58/H-11070 (10).



Ryc. 5. Krzywe dyfrakcyjne zwietrzałego bazaltu Duninów 1 po obróbce.

Fig. 5. Diffraction curves of Duninów 1 weathered basalt after the processing.

Badano:

- wytrzymałość na ściskanie w stanie wilgotnym i suchym R_w i R_s ,
- przepuszczalność w stanie wilgotnym i suchym p_w i p_s ,
- osypliwość O_s ,
- płynność metodą Orłowa.

Otrzymane wyniki zamieszczone w tab. IV są średnimi arytmetycznymi z trzech lub pięciu pomiarów.

Masa formierska z surowym lepiszczem z Duninowa 1 posiada niskie własności techniczne, a przede wszystkim niską wytrzymałość na ściskanie $0,053 \text{ MN/m}^2$ ($0,53 \text{ kG/cm}^2$) i wysoką osypliwość wynoszącą 50%. Płynność oraz przepuszczalność (zależne głównie od ziarnistości osnowy i stopnia zagęszczenia masy formierskiej) pozostają w normie przewidzianej dla odlewów średniej wielkości. Poddanie natomiast zwietrzałego bazaltu z Duninowa 1 mechanicznej segregacji podwyższa o 30% wytrzymałość masy formierskiej na ściskanie w stanie wilgotnym, co wskazuje na zwiększenie zawartości minerałów ilastych nadających wysokie własności wiążące. Jeszcze korzystniejsze wyniki uzyskano przez stosowanie do mas dodatków siarczanów grupy IA i siarczanu baru. Dały one podwyższenie wytrzymałości na ściskanie o około 90% (K_2SO_4) i wytrzymałości na rozciąganie średnio o 75%. W wypadku dodatku siarczanu baru wzrost ten jest nawet trzykrotny.

Z przeprowadzonych badań technicznych wynika, że zarówno segregacja mechaniczna Duninowa 1, jak i stosowanie dodatków niektórych siarczanów znacznie podwyższa własności wytrzymałościowe mas formierskich. Dalsze więc próby uszlachetniania tych lepiszczy, szczególnie zmierzające do zmniejszenia osypliwości, wydają się mieć uzasadnienie nie tylko poznawcze, ale i praktyczne.

LITERATURA

1. Bolewski A., Kubisz J., Parachoniak W., Kłapyta Z. — Produkty degradacji mik w skałach montmorylonitowych z Milowic. Pr. miner. PAN, 1970.
2. Capelle G. A. F. — Zastosowanie siarczanu baru w masach formierskich celem uniknięcia wad odlewniczych w odlewach z żeliwa szarego z grafitem płatkowym Giesserei Praxis, 1972, nr 4, s. 55–58, „Odlewnictwo” t. 16, z. 8.
3. Dobiejewska E., Dyjor S., Micker A. — Badanie próbek dolnośląskich zwietrzałych bazaltów. Prz. Odlewnictwa, 1974, nr 10.
4. Dyer J. R. — Spektroskopia absorpcyjna w chemii organicznej. PWN, 1967.
5. Dyjor S. — Badanie stanu i perspektywy zagospodarowania Lubinńskiego Okręgu Górniczego. Pr. naukowe C.O.B.P.G.O. „Poltegor”, Wrocław, 1973.
6. Gawroński O. — Uwagi o występowaniu zwietrzałych bazaltów w okolicy Legnicy. Prz. geol., 1956, nr 10.
7. Lewandowski L. — Materiały formierskie. PWN, 1971.
8. Sakwa W., Wachelko T. — Teoria i praktyka technologii materiałów formierskich. Wyd. „Śląsk”, 1970.
9. Stolarski M. — Wpływ modyfikatorów glin kaolinowych klasy KT na własności syntetycznych mas formierskich. Praca doktorska ITMB, Wrocław, 1974.
10. Zbiór norm technicznych — Wrocław, 1973.
11. Katalog Polskich Norm — Wyd. Norm. 1971.

SUMMARY

The paper presents the results of basic exploration studies of weathered basalt deposits from Duninowo (Lower Silesia), containing, among other things, kaolinite, montmorillonite, illite, quartz and dolomite. Technical parameters of moulding masses were determined and an attempt was made to improve cementing properties of cement Duninów 1 through a mechanical segregation and introduction of admixtures of sulphates of the IA group and barium sulphate. Such processing resulted in a marked improvement in strength properties of moulding masses.

РЕЗЮМЕ

В статье представлены результаты фундаментальных разведочных исследований нижнесилезских выветренных базальтов из Дунинова, которые содержат между прочим: каолинит, монтмориллонит, иллит, кварц и доломит.

Проведены исследования технических свойств формировочных смесей и попытки повышения вязущих свойств цементирующего вещества Дунинов I путем механической сортировки и добавки сульфатов группы IA и сульфата бария. При помощи этих методов обработки получено значительное повышение прочностных свойств формировочных смесей.