

# Kryteria oceny właściwości wiążących bentonitów

S. Żymankowska-Kumon <sup>a\*</sup>

<sup>a</sup> AGH Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Wydział Odlewnictwa, ul. Reymonta 23, 30-059 Kraków, Polska

\*Kontakt korespondencyjny: e-mail: szk@agh.edu.pl

Otrzymano 16.04.2012; zaakceptowano do druku 02.07.2012

## Streszczenie

W artykule zaproponowano kryteria jakimi należy się kierować przy ocenie właściwości wiążących bentonitów stosowanych do mas formierskich. Poza standardowym parametrem jakim jest zawartość aktywnego bentonitu należy uwzględnić wskaźnik swobodnego pęcznienia, który wydaje się być bardziej adekwatny w ocenie wytrzymałości masy na ściskanie. Przeprowadzone badania dla trzech rodzajów bentonitów stosowanych w polskich odlewniach, poddanych działaniu wysokiej temperatury wykazały, że przebieg zmian wskaźnika swobodnego pęcznienia jest bardzo zbliżony do przebiegu zmian wytrzymałości masy na ściskanie. Natomiast charakter zmian zawartości montmorillonitu w masie w zależności od temperatury jest odmienny. Pomimo tego, że masa wykazuje znaczną zawartość aktywnego bentonitu, jej wytrzymałość na ściskanie spada bardzo gwałtownie. Zawartość montmorillonitu w próbkach bentonitów oznaczono nowoczesną metodą kompleksu miedziowego – trietylenotetraaminy (Cu(II)-TET). Badania prowadzono dla bentonitów i mas z tymi bentonitami poddawanych działaniu wysokiej temperatury w zakresie 100-700°C.

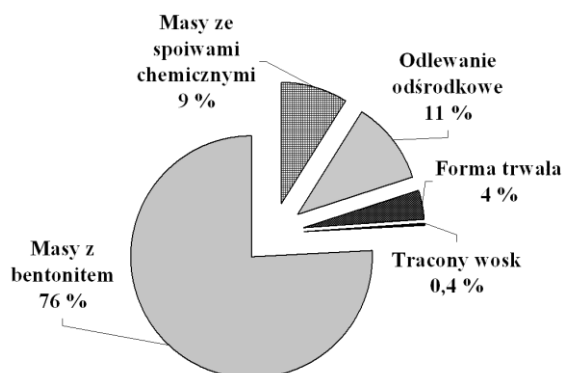
**Słowa kluczowe:** bentonit, montmorillonit, masy formierskie, pęcznienie, kompleks miedziowy, wytrzymałość na ściskanie.

## 1. Wprowadzenie

Bentonit jest jednym z podstawowych materiałów wiążących stosowanych w odlewnictwie metali do wykonywania form. Masy z bentonitem stanowią około 70 – 80 % mas, w których wykonuje się odlewy ze stopów żelaza, głównie żeliwa (rys. 1) [1]. Bentonity odlewnicze, poddane działaniu wysokiej temperatury, tracą swoje właściwości wiążące, co jest zależne nie tylko od temperatury wygrzewania, ale i czasu jej oddziaływania. Ponadto bentonity wykorzystywane są w innych dziedzinach takich jak: wiertnictwo, przemysł spożywczy, przeróbka ropy naftowej [2, 3, 4]. Znajdują również zastosowanie w rolnictwie, górnictwie, katalizie, przy produkcji kosmetyków, środków czystości, w przemyśle chemicznym, farmaceutycznym a nawet w energetyce jądrowej (przechowywanie odpadów promieniotwórczych) [5].

Głównym składnikiem decydującym o właściwościach wiążących, a tym samym o przydatności dla odlewnictwa danego bentonitu jest montmorillonit [6]. Oznaczanie zawartości montmorillonitu w masie wybitej jest w odlewni podstawowym

wskaźnikiem stosowanym przy odświeżaniu tej masy. Decyduje o ilości dodawanego świeżego bentonitu (mieszanki bentonit – nośnik węgla błyszczącego). Jednak masa pomimo dodatku określonej ilości świeżego bentonitu nie zawsze osiąga wynikającą z tego wytrzymałość. Ponieważ bardzo istotnym parametrem charakteryzującym bentonit w aspekcie jego zdolności wiążących jest wskaźnik swobodnego pęcznienia, dlatego w pracy tej podjęto badania w tym zakresie. Przeprowadzono badania wytrzymałości na ściskanie, zawartości montmorillonitu oraz wskaźnika swobodnego pęcznienia dla trzech mas sporządzonych z dodatkiem różnych bentonitów stosowanych w krajowych odlewniach.



Rys. 1. Udział technologii mas wykonywania odlewów na świecie [5]

## 2. Materiały i metodyka badań

Badania przeprowadzono dla trzech bentonitów stosowanych w polskich odlewniach, a pochodzących od głównych producentów w Europie. Bentonity te oznaczono jako: bentonit A, B i C.

Skład chemiczny bentonitów zamieszczono w tabeli 1, natomiast podstawowe ich właściwości w tabeli 2.

Tabela 1. Skład chemiczny bentonitów

	Bentonit A	Bentonit B	Bentonit C
	% masowy		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,00	18,02	16,23
CaO	1,63	3,00	3,19
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,010	0,002	0,006
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,11	3,60	6,80
K <sub>2</sub> O	0,80	2,32	0,52
MgO	4,73	3,49	3,18
MnO	0,075	0,11	0,036
Na <sub>2</sub> O	2,65	0,31	2,63
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,034	0,068	0,15
SiO <sub>2</sub>	56,65	48,75	49,85
SO <sub>3</sub>	0,018	0,024	0,23
TiO <sub>2</sub>	0,11	0,33	0,70

Tabela 2. Podstawowe właściwości bentonitów

Bentonit	pH	Przewodnictwo elektrolityczne [μS/cm]	Wilgotność (110°C)	Straty prażenia
			[% masowy]	
A	10,41	260	8,5	13,88
B	10,39	858	11,0	17,66
C	10,42	255	9,6	16,20

Do oznaczania zawartości montmorillonitu w bentonitach zastosowano metodę spektrofotometryczną kompleksu Cu(II)-trietylenotetraaminy (Cu-TET), opracowaną na Wydziale Odlewnictwa AGH [7]. Próbkę bentonitów wykorzystywane do oznaczania zawartości montmorillonitu nagrzewano do temperatury 500, 600

i 700°C z szybkością około 20°C/min i wytrzymały w danej temperaturze przez okres jednej godziny. Następnie próbki chłodzono wraz z piecem i umieszczano w eksykatorze do momentu badania. Przy oznaczaniu zawartości montmorillonitu jako wzorzec zastosowano bentonit German VDG Ref. Bentonite (Bavarian) o zawartości 75 % montmorillonitu [7, 8].

Wskaźnik swobodnego pęcznienia oznaczono według aprobaty technicznej Instytutu Techniki Budowlanej AT-15-3945/2005. Badania przeprowadzono dla próbek bentonitów wygrzewanych w zakresie temperatury 100 – 700°C, według tej samej procedury jak próbki do badania zawartości montmorillonitu.

Do badań wytrzymałościowych mas z bentonitami próbki masy wygrzewano w temperaturze: 100, 300, 550, 700°C przez jedną godzinę, również według tej samej procedury jak opisana powyżej [8, 9]. Określano wytrzymałość na ściskanie mas.

## 3. Uzyskane wyniki i ich omówienie

Na rysunkach 2–4 zestawiono wyniki przeprowadzonych badań: wytrzymałości na ściskanie (jako wielkość względna w stosunku do badań masy wygrzewanej w 100°C), zawartości montmorillonitu oraz wskaźnika swobodnego pęcznienia, dla poszczególnych bentonitów.

W próbkach wszystkich badanych bentonitów wygrzewanych w temperaturze do 500°C zawartość montmorillonitu nie ulegała zmniejszeniu (była na poziomie zawartości w świeżym bentonicie). Po nagraniu do temperatury w zakresie 500 – 600°C następował spadek zawartości montmorillonitu, a jednocześnie ujawniły się różnice w zachowaniu się poszczególnych bentonitów. Największy spadek zawartości montmorillonitu w tym zakresie temperatury wykazywał bentonit B (ponad 50 % w stosunku do wartości początkowej, rys. 3) Natomiast najbardziej odporny na działanie tej temperatury był bentonit C (rys. 4). Po jednej godzinie wytrzymywania w temperaturze 700°C, praktycznie we wszystkich bentonitach zawartość montmorillonitu spadała do zera, równocześnie traciły one swoje właściwości wiążące.

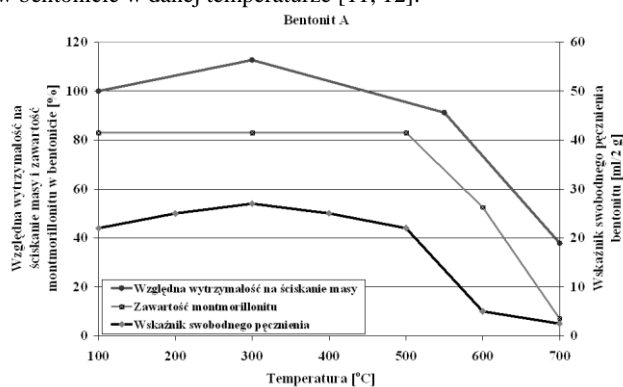
Bentonity wygrzewane w zakresie temperatury od 100 do 400°C, wykazują zróżnicowane zmiany wskaźnika swobodnego pęcznienia. Bentonity A i C wykazywały wzrost wartości wskaźnika swobodnego pęcznienia w zakresie temperatury 200–300°C, co jest zgodne ze wzrostem względnej wytrzymałości na ściskanie w tym zakresie temperatury, jaką wykazywały masy z badanymi bentonitami (rys. 2 i 4). Powyżej temperatury wygrzewania 300°C następuje spadek wskaźnika swobodnego pęcznienia, jak również wytrzymałości na ściskanie mas z bentonitami A i C. Natomiast bentonit B, począwszy od próbki wygrzewanej w 100°C, wykazuje systematyczny spadek wskaźnika swobodnego pęcznienia (rys. 3), co pokrywa się z przebiegiem zmian wytrzymałości na ściskanie masy z tym bentonitem [10]. Wskaźnik swobodnego pęcznienia dla wszystkich bentonitów zaczyna wyraźnie maleć dopiero od temperatury wygrzewania równej 500°C.

Przeprowadzone badania technologiczne mas formierskich z bentonitami A, B i C wykazały różną charakterystykę wpływu temperatury nagrzewania na wytrzymałość masy na ściskanie.

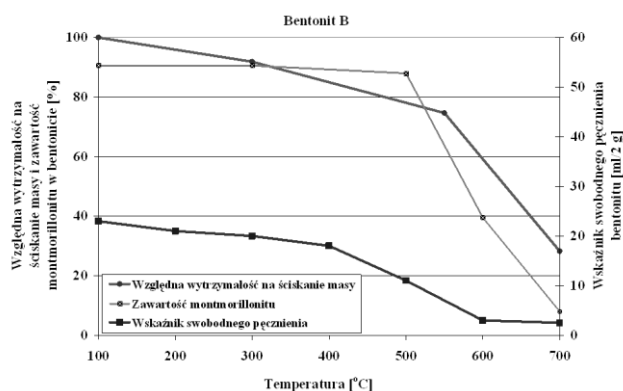
W przypadku mas z bentonitami A i C (rys. 2 i 4) w temperaturze 300°C występuje wzrost względnej wytrzy-

małości na ściskanie w stosunku do masy wygrzewanej w 100°C. Takie maksimum nie występuje dla masy z bentonitem B (rys. 3). Masy formierskie z badanymi bentonitami, wygrzewane w temperaturze 700°C posiadają jeszcze około 30 – 50 % wytrzymałość w stosunku do stanu początkowego. Natomiast oznaczona w czystym bentonicie zawartość montmorillonitu, dla tej samej temperatury, jest na poziomie kilku procent. Dla wyjaśnienia tej sytuacji można przytoczyć fakt, że w masie formierskiej, prócz bentonitu, jest również stosowany piasek kwarcowy – jako osnowa. Może on pełnić rolę izolacji dla spoiwa, zapewniając mniejsze narażenie bentonitu na działanie wysokiej temperatury, stąd też badana masa posiadała wyższą wytrzymałość niż wynikałoby to z przewidywanego stopnia degradacji cieplnej samego bentonitu.

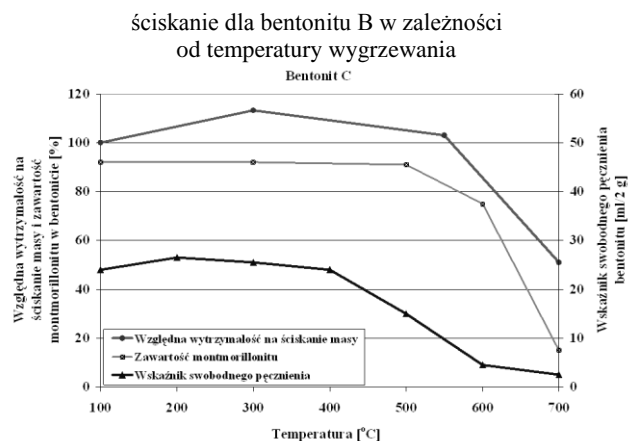
Jak wykazały badania zawartość montmorillonitu w bentonicie zależy nie tylko od temperatury wygrzewania, ale również i czasu narażenia na tą temperaturę (rys. 5). Dlatego fakt ten należy brać pod uwagę przy badaniach wpływu temperatury na właściwości bentonitów oraz mas z bentonitami. W przypadku niniejszych badań, jako optymalny, przyjęto czas wytrzymywania w zadanej temperaturze równy jednej godzinie. Po tym czasie praktycznie miały miejsce wszystkie zmiany, jakie mogły zajść w bentonicie w danej temperaturze [11, 12].



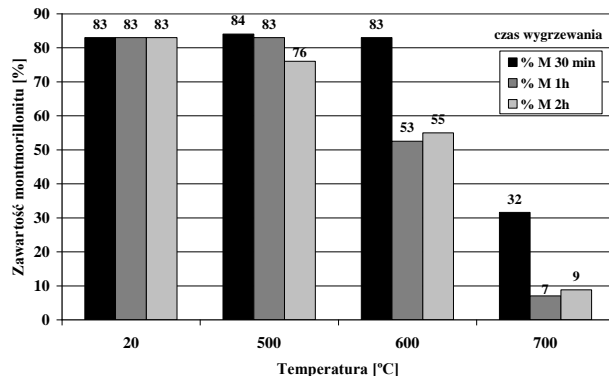
Rys. 2. Zestawienie wyników badań wskaźnika swobodnego pęcznienia, zawartości montmorillonitu i wytrzymałości na ściskanie dla bentonitu A w zależności od temperatury wygrzewania



Rys. 3. Zestawienie wyników badań wskaźnika swobodnego pęcznienia, zawartości montmorillonitu i wytrzymałości na ściskanie dla bentonitu B w zależności od temperatury wygrzewania



Rys. 4. Zestawienie wyników badań wskaźnika swobodnego pęcznienia, zawartości montmorillonitu i wytrzymałości na ściskanie dla bentonitu C w zależności od temperatury wygrzewania



Rys. 5. Zawartość montmorillonitu w zależności od temperatury i czasu wygrzewania dla bentonitu A

## 4. Wnioski

Przeprowadzona analiza zawartości montmorillonitu pokazuje, iż dla danego bentonitu w zakresie temperatury od 100 do 500°C ilość ta jest stała, co nie przekłada się na wytrzymałość mas z tym bentonitem oraz na jego zdolność do pęcznienia. W tym zakresie wytrzymałość masy na ściskanie oraz wskaźnik swobodnego pęcznienia systematycznie spadają.

Masy z bentonitem A i C wykazują pewne maksimum względnej wytrzymałości na ściskanie w otoczeniu temperatury 300°C. Podobną zależność można zaobserwować dla wskaźnika swobodnego pęcznienia tych bentonitów. Po przekroczeniu temperatury 300°C, pomimo niezmiennącej się jeszcze zawartości montmorillonitu, zarówno względna wytrzymałość na ściskanie, jak i wskaźnik swobodnego pęcznienia maleją. Natomiast bentonit B wykazuje odmienne zachowanie; wskaźnik swobodnego pęcznienia i względna wytrzymałość na ściskanie

maleją wraz ze wzrostem temperatury począwszy od 100°C i nie występuje tu wyraźne maksimum [13].

Mierzone w pracy parametry silnie zależą nie tylko od temperatury wygrzewania bentonitu lub masy z tym bentonitem, ale również od czasu narażenia na działanie tej temperatury. Na potrzeby tej pracy przyjęto, że czas jednej godziny wygrzewania w danej temperaturze jest wystarczający, aby zaszły wszystkie najważniejsze przemiany w badanych próbkach.

Z uzyskanych wyników badań wynika, że wysoka zawartość montmorillonitu w bentonicie poddanym działaniu temperatury nie zawsze decyduje o jego właściwościach wiążących. Należy również określić inne jego parametry np. wskaźnik swobodnego pęcznienia, którego charakterystyka zmian w wyniku nagrzewania jest zbliżona do przebiegu zmian wytrzymałości masy na ściskanie [14, 15]. Stwierdzono również, że zachowanie się bentonitów pod wpływem temperatury jest zróżnicowane, jeżeli chodzi o przebieg zmian właściwości wiążących lub wskaźnika swobodnego pęcznienia, co należy uwzględnić przy doborze bentonitu dla potrzeb odlewnictwa.

*Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum  
Nauki Projekt nr N N507320440*

## Literatura

- [1] Liu, J., Yamada, H., Kozaki, T., Sato, S. & Ohashi, H. (2003). Effect of silica sand on activation energy for diffusion of sodium ions in montmorillonite and silica sand mixture. *Journal of Contaminant Hydrology* 61, 85-93. DOI: 10.1016/S0169-7722(02)00115-8.
- [2] Tyagi, B., Chudasama, Ch.D. & Jasra R.V. (2006). Determination of structural modification in acid activated montmorillonite clay by FTIR spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A* 64, 273-278. DOI: 10.1016/j.saa.2005.07.018.
- [3] Hiroshi, I. (2006). Compaction properties of granular bentonites. *Applied Clay Science* 31, 47-55. DOI: 10.1016/j.clay.2005.08.005.
- [4] Dellisanti, F., Minguzzi, V. & Valdré, G. (2006). Thermal and structural properties of Ca-rich montmorillonite mechanically deformed by compaction and shear. *Applied Clay Science* 31, 282-289. DOI: 10.1016/j.clay.2005.09.006.
- [5] LaFay, V.S., Crandell, G. & Schifo, J. (2007). Foundry of the future: recommendations to environmental and energy concerns in sand foundries. 111<sup>th</sup> Metalcasting Congress: 15-18 May 2007 (pp. 1-13), Houston – Texas.
- [6] Grefhorst, C. (2006). Prüfung von bentoniten. *Giesserei-Praxis* 4, 90-91.
- [7] Holtzer, M., Grabowska, B., Bobrowski, A. & Żymankowska-Kumon, S. (2009). Methods of the montmorillonite content determination in foundry bentonites. *Archives of Foundry Engineering* 9(4), 69-72.
- [8] Żymankowska-Kumon, S., Holtzer, M. & Grabowski, G. (2011). Thermal analysis of foundry bentonites. *Archives of Foundry Engineering* 11(4), 209-213.
- [9] Żymankowska-Kumon, S., Holtzer, M., Olejnik, E. & Bobrowski, A. (2012). Influence of the changes of the structure of foundry bentonites on their binding properties. *Materials Science* 18(1), 57-61. DOI: 10.5755/j01.ms.18.1.1342.
- [10] Sakizci, M., Alver, B.E., Alver, O. & Yörükoğullari, E. (2010). Spectroscopic and thermal studies of bentonites from Ünye, Turkey. *Journal of Molecular Structure* 969, 187-191. DOI: 10.1007/s11746-005-1115-0.
- [11] Richardson, N. (2010). Bentonite bonded moulding sand. *Foundry Trade Journal* 9, 208-211.
- [12] Wolters, F. & Emmerich, K. (2007). Thermal reactions of smectites – relation of dehydroxylation temperature to octahedral structure. *Thermochimica Acta* 462, 80-88. DOI: 10.1016/j.tca.2007.06.002.
- [13] Wu, P., Ming, C., Li, R. (2005). Microstructural characteristic of montmorillonite and its thermal treatment products. *Journal of Wuhan University of Technology – Mater. Sci. Ed.* 20(1), 83-88.
- [14] Wu, P. & Ming, C. (2006). The relationship between acidic activation and microstructural changes in montmorillonite from Heping, China. *Spectrochimica Acta Part A* 63, 85-90. DOI: 10.1016/j.saa.2005.04.050.
- [15] Wu, P., Wu, H., Li, R. (2005). The microstructural study of thermal treatment montmorillonite from Heping, China. *Spectrochimica Acta Part A* 61, 3020-3025. DOI: 10.1016/j.saa.2004.11.021.

## Assessment criteria of bentonite binding properties

### Abstract

The criteria, with which one should be guided at the assessment of the binding properties of bentonites used for moulding sands, are proposed in the paper. Apart from the standard parameter which is the active bentonite content, the unrestrained growth indicator should be taken into account since it seems to be more adequate in the estimation of the sand compression strength. The investigations performed for three kinds of bentonites, applied in the Polish foundry plants, subjected to a high temperature influences indicate, that the pathway of changes of the unrestrained growth indicator is very similar to the pathway of changes of the sand compression strength. Instead, the character of changes of the montmorillonite content in the sand in dependence of the temperature is quite different. The sand exhibits the significant active bentonite content, and the sand compression strength decreases rapidly. The montmorillonite content in bentonite samples was determined by the modern copper complex method of – triethylenetetraamine (Cu(II)-TET). Tests were performed for bentonites and for sands with those bentonites subjected to high temperatures influences in a range: 100-700°C.

**Key words:** bentonite, montmorillonite, green sands, growth indicator, copper complex, compression strength.