

Badanie kinetyki utwardzania wybranych mas samoutwardzalnych w niskiej temperaturze

Studies of hardening kinetics of selected self-hardening masses at low temperatures

Łukasz Jamrozowicz<sup>1</sup>, Joanna Kolczyk<sup>1</sup>, Natalia Kaźnica<sup>1</sup>

<sup>1</sup> AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Odlewnictwa, ul. Reymonta 23, 30-059 Kraków, Polska

<sup>1</sup> AGH University of Science and Technology, Faculty of Foundry Engineering, ul. Reymonta 23, 30-059 Kraków, Poland

E-mail: ljamroz@agh.edu.pl

Received: 04.10.2016. Accepted in revised form: 31.12.2016.

© 2016 Instytut Odlewnictwa. All rights reserved.

DOI: 10.7356/iod.2016.26

Streszczenie

Abstract

W artykule przedstawiono analizę kinetyki procesu utwardzania mas samoutwardzalnych. Do badań wykorzystano masę formierską z osnową ziarnową z piasku kwarcowego firmy Sibelco, o wielkości frakcji głównej  $F_g$  0,40; 0,32; 0,20 mm. Jako spoiwa użyto dwóch żywic. Pierwszym badaniom poddano masę z żywicą fenolowo-formaldehydowo-furfurylową (FF/AF), utwardzaną kwasem metylobenzenosulfonowym. Utwardzacz do masy dodawany był w dwóch wariantach: o niskim stężeniu – tzw. utwardzacz „wolny” i wysokim stężeniu – utwardzacz „szybki”. Drugą badaną masą była masa z żywicą mocznikowo-formaldehydowo-furfurylową (MF/AF), którą z kolei utwardzano kwasem paratoluenosulfonowym. Podobnie jak w przypadku pierwszej żywicy, utwardzacza użyto w dwóch stężeniach – niskim i wysokim. Pomiary prowadzono na stanowisku do badań ultradźwiękowych mas formierskich. W trakcie badania wyznaczono przebieg procesu utwardzania, a dokładniej – rejestrowano zmianę czasu przejścia podłużnej fali ultradźwiękowej przez świeżo sporządzoną próbkę masy formierskiej. Na tej podstawie określano prędkość przejścia fali ultradźwiękowej przez masę w czasie  $C_L = f(t)$ , co było podstawą do wyznaczenia zarówno zmiany stopnia utwardzenia masy w czasie, czyli  $S_x = f(t)$ , jak i określenia kinetyki procesu utwardzania  $dS_x/dt$ . Badania procesu wiązania masy przeprowadzono w temperaturze 10°C.

**Słowa kluczowe:** sypkie masy samoutwardzalne, kinetyka utwardzania, badania ultradźwiękowe

The article presents an analysis of the kinetics of the hardening process of self-hardening masses. In this study, moulding sand with a quartz sand grain matrix by Sibelco, main fraction  $F_m$  0.40; 0.32; 0.20 mm, was used. Two resins were used as binders. The first tests were performed on a mass with phenol-formaldehyde-phurphuril resin (FF/AF), hardened with methylbenzenesulfonic acid. The hardener was added to the mass in two variants: with a low concentration – the so-called “slow” hardener – and a high concentration – the “fast” hardener. The second examined mass was a mass with urea-formaldehyde-phurphuril (MF/AF), which was, in turn, hardened with p-toluenesulfonic acid. Similarly to the case of the first resin, the hardener was applied in two concentrations – low and high. The measurements were made on a bench for ultrasound tests on moulding sands. During the examinations, the course of the hardening process was determined, and more precisely, the change in the time of the longitudinal ultrasound wave’s passing through the newly-prepared moulding sand sample was recorded. On this basis, the velocity of the ultrasound waves passing through the mass in time  $C_L = f(t)$  was determined, which was, in turn, the basis for the determination of both the change in the hardening degree of the mass in time, that is  $S_x = f(t)$ , and the kinetics of the hardening process  $dS_x/dt$ . The tests of the mass binding process were performed at 10°C.

**Keywords:** loose self-hardening masses, hardening kinetics, ultrasound examinations

## 1. Wprowadzenie

Masy samoutwardzalne to masy, które utwardzają się (wiążą) w temperaturze otoczenia. Ważny jest sposób przygotowania (mieszania) samej masy formierskiej. Wszystkie jej składniki, czyli: osnowa (piasek kwarcowy), spoiwo (żywica), utwardzacz (kwas) muszą zostać wprowadzone do mieszarki w odpowiedniej kolejności. Jako pierwszy wprowadza się piasek, następnie dodaje się jeden ze składników płynnych, najczęściej utwardzacz i przeprowadza się mieszanie tych dwóch składników. Czas mieszania powinien być tak dobrany, aby dobrze rozprowadzić utwardzacz po powierzchni ziaren piasku. Następnie do mieszarki wprowadza się żywicę i ponownie miesza. Stosunek ilości spoiwa do udziału osnowy w masie formierskiej jest podstawą do jej klasyfikacji na ciekłą (CMS) i sypką (SMS) masę samoutwardzalną. Niemniej jednak ze względu na koszty produkcji, gazotwórczość masy czy ekologiczność produkcji dąży się, aby zawartość spoiwa w masie była jak najmniejsza. Jest to powód, dla którego obecnie w przemyśle stosuje się tylko sypkie masy samoutwardzalne (SMS).

Kolejnym ważnym kryterium podziału mas samoutwardzalnych jest rodzaj spoiwa. Według tego kryterium masy dzielą się na [1]:

- a) nieorganiczne,
- b) organiczne.

W przypadku masy ze spoiwem nieorganicznym jako spoiwo stosuje się najczęściej uwodniony krzemian sodu, zwany zwyczajowo szkłem wodnym. Z kolei dla masy ze spoiwem organicznym stosuje się różnego rodzaju żywice [1]:

- a) fenolowe utwardzane estrami,
- b) furfurylowe,
- c) fenolowo-formaldehydowe,
- d) uretanowe.

Sypkie masy samoutwardzalne są szeroko rozpoznane w przemyśle. Ich popularność jest związana z licznymi pozytywnymi cechami, do których zaliczyć można [1]:

- a) dobrą płynność,
- b) dobrą wybijałość,
- c) zadowalającą dokładność wymiarową wykonywanych odlewów,
- d) wiązanie masy w temperaturze otoczenia,
- e) stosowanie małej zawartości spoiwa do przygotowania masy,
- f) dobrą wytrzymałość masy, pozwalającą wykonywać rdzenie o skomplikowanych kształtach,
- g) mały nakład sił przy produkcji rdzeni i form odlewniczych.

## 1. Introduction

Self-hardening masses are masses which harden (bind) at ambient temperature. It is important how the moulding sand itself is prepared (mixed). All its components, that is: the matrix (quartz sand), the binder (resin), and the hardener (acid), must be introduced into the mixer in the appropriate order. The sand is introduced first, followed by one of the liquid components – usually the hardener – and these two components are mixed. The time of mixing should be selected in such a way so that the hardener is well distributed on the surface of the sand grains. Next, the resin is introduced into the mixture and all the components are mixed again. The ratio of the amount of binder and the matrix in the moulding sand is the basis for its classification as a liquid (CMS) or loose (SMS) self-hardening mass. Nevertheless, due to the production costs, the gas generation ability of the mass and the environmental performance of the production, there is a tendency to reduce the content of the binder in the mass. This is the reason why only loose self-hardening masses (SMS) are presently used in the industry.

Another important criterion in the classification of self-hardening masses is the type of binder. According to this criterion, masses are divided into [1]:

- a) inorganic,
- b) organic.

In the case of a mass with an inorganic binder, the latter is usually hydrated sodium silicate, customarily called water glass. In turn, for a mass with an organic binder, different types of resins are applied [1]:

- a) ester-hardened phenol resins,
- b) phurphuril resins,
- c) phenol-formaldehyde resins,
- d) urethane resins.

Loose self-hardening masses are widely popularized in the industry. Their popularity is connected with their numerous advantages, which include [1]:

- a) good fluidity,
- b) good knock-out properties,
- c) satisfactory dimensional precision of the casts,
- d) mass binding at ambient temperature,
- e) low binder content for mass preparation,
- f) good strength of the mass, making it possible to produce cores of complicated shapes,
- g) small application force in the production of cores and casting moulds.

Nevertheless, loose self-hardening masses also have their disadvantages, which include the following [1]:

Niemniej jednak sypanie masy samoutwardzalnej posiadają także wady. Do najważniejszych można zaliczyć [1]:

- a) zbyt małą żywotność masy,
- b) dużą gazotwórczość,
- c) długi czas wiązania masy,
- d) szkodliwość dla otoczenia.

Utwardzanie masy formierskiej zaczyna się w chwili zetknięcia się ze sobą wszystkich jej składników, które biorą udział w reakcji chemicznej wiązania, czyli podczas mieszania masy. Reakcja wiązania przebiega z określoną szybkością, która uzależniona jest od wielu czynników. Do najważniejszych można zaliczyć [2-4]:

- a) stężenie reagentów,
- b) temperaturę składników,
- c) temperaturę otoczenia,
- d) ciśnienie (jeśli reagenty są gazami),
- e) rozwinięcie powierzchni (reakcje powierzchniowe),
- f) dodatek katalizatora.

Z wymienionych czynników, część wpływa na przebieg każdej reakcji chemicznej, inne mają jedynie ograniczony zakres. Samą szybkość reakcji chemicznej można natomiast określić jako zmianę stężenia substratu lub produktu w jednostce czasu. Wzór (1) przedstawia sposób obliczenia szybkości reakcji chemicznej [2,3]:

$$v = -\frac{dc_s}{dt} = +\frac{dc_p}{dt} \quad (1)$$

gdzie:

$v$  – szybkość reakcji,

$t$  – czas,

$c_s, c_p$  – stężenie substratu, produktu.

Określenie przebiegu procesu utwardzania mas samoutwardzalnych jest bardzo ważne zarówno z badawczego, jak i użytkowego punktu widzenia. W odlewniczej praktyce przemysłowej zachodzi konieczność oceny szeregu parametrów masy formierskiej, takich jak [4,5]:

- a) właściwości wytrzymałościowe,
- b) żywotność,
- c) czas wstępnego i całkowitego utwardzenia,
- d) stopień zawansowania procesu utwardzania.

Każda masa formierska posiada określoną żywotność, przekroczenie jej podczas formowania skutkować będzie niższą wytrzymałością końcową formy, a także osypliwością masy, co może wpłynąć na jakość wytwarzanych odlewów. Z kolei wyznaczenie wstępnego czasu utwardzania masy pozwoli na określenie chwili, w której możliwe jest wyjęcie modelu z formy,

- a) insufficient mass durability,
- b) high gas generation ability,
- c) long mass binding time,
- d) environment harmfulness.

The hardening of the moulding sand begins at the moment of contact of all its components, which participate in the chemical binding reaction, that is during the mixing of the mass. The binding reaction runs with a specific velocity, which depends on many factors. The most important ones include [2-4]:

- a) concentration of reagents,
- b) temperature of components,
- c) ambient temperature,
- d) pressure (if the reagents are gases),
- e) surface development (surface reactions),
- f) catalyst addition.

Among the mentioned factors, some of them affect the course of the chemical reaction, while the others have only a limited scope. The velocity of the reaction itself can be, in turn, described as the change in the concentration of the substrate or the product in a unit of time. Equation (1) presents the manner of calculation of the velocity of the chemical reaction [2,3]:

$$v = -\frac{dc_s}{dt} = +\frac{dc_p}{dt} \quad (1)$$

where:

$v$  – reaction velocity,

$t$  – time,

$c_s, c_p$  – concentration of substrate, product.

The determination of the course of the hardening process of self-hardening masses is very important from both the scientific and the utilitarian point of view. In industrial casting practice, there is the necessity to evaluate a series of parameters of the moulding sand, such as [4,5]:

- a) strength properties,
- b) durability,
- c) time of preliminary and total hardening,
- d) advancement of the hardening process.

Each moulding sand has a certain durability, which, when exceeded during the forming process, results in a lower final strength of the mould, as well as low mass cohesiveness, which can affect the quality of the produced casts. The determination of the preliminary time of mass hardening will enable the determination of the moment when it is possible to remove the model from the mould without causing its damage. In turn, the determina-

bez spowodowania jakiegokolwiek jej uszkodzenia, natomiast wyznaczenie czasu całkowitego utwardzenia masy umożliwia określenie czasu, w którym to możliwe jest przeprowadzenie procesu zalewania formy, bez narażenia jej na uszkodzenie [4,6].

Podczas utwardzania masy formierskiej zachodzą w niej zarówno reakcje chemiczne, jak i fizyczne. Równocześnie zmianie ulegają także jej właściwości reologiczne, od lepko-sprężystych (po wymieszaniu składników masy), przez sprężysto-plastyczne z znikającą plastycznością, do nieliniowo-sprężystych (po utwardzeniu). Wszystkie te czynniki mają tym samym wpływ na zdolność do przenoszenia (propagacji) fal ultradźwiękowych. Czas przejścia fali przez określoną warstwę masy formierskiej jest tym krótszy, im masa jest bardziej utwardzona. A co za tym idzie – współczynnik tłumienia fali jest mniejszy. Jest to informacją istotną z punktu widzenia metodyki pomiarowej. Prościej i z dużą dokładnością można wyznaczyć prędkość fali niż jej tłumienie, dlatego też ultradźwiękowe testery materiałów przystosowane są do pomiaru czasu przejścia fali ultradźwiękowej przez badaną próbkę [4,6,7].

Dokonując pomiaru czasu przejścia fali ultradźwiękowej przez masę, można w sposób niedestrukcyjny przeprowadzić badania procesu wiązania wraz z analizą szeregu czynników, które mają na niego wpływ [4,6,8,10,11]:

- a) osnowa (wielkość, kształt ziaren),
- b) spoiwo (rodzaj i ilość użyta do sporządzenia masy),
- c) utwardzacz (rodzaj i ilość użyta do sporządzenia masy),
- d) stopień zagęszczenia masy,
- e) temperatura składników i otoczenia.

Sposób prowadzenia pomiarów, z uwzględnieniem szerokiego spektrum badań i kontroli procesu utwardzania pozwala na ich wykonanie zarówno w warunkach laboratoryjnych, jak i co najważniejsze – przemysłowych. Zmierzona w utwardzanej próbce masy prędkość fali ultradźwiękowej może być jedynie nieprecyzyjnym określeniem stopnia zaawansowania procesu wiązania [4,6,8–10]. Stało się to powodem, dla którego opracowano wskaźnik nazwany stopniem utwardzenia  $S_x$ , służący do oceny zaawansowania procesu utwardzenia masy. Wskaźnik ten informuje, na jakim etapie utwardzania znajduje się badana masa w konkretnej chwili czasu. Współczynnik  $S_x$  definiowany jest równaniem (2), które oparte jest na bezwymiarowej prędkości fali [4]:

$$S_x = \frac{C_{L(x)} - C_{L(0)}}{C_{L(max)} - C_{L(0)}} \quad (2)$$

gdzie:

$S_x$  – prędkościowy stopień utwardzenia masy,

$C_{L(x)}$  – prędkość fali w próbce określona w danej chwili,

tion of the total mass hardening time makes it possible to determine the time at which it is possible to perform the process of casting without damage to the mould [4,6].

During the moulding sand hardening process, both chemical and physical reactions take place. At the same time, the sand's rheological properties change as well, from viscoelastic (after mixing the mass components), to elastoplastic with receding plasticity, to non-linear-elastic (after hardening). All these factors thus have an effect on the ability to transfer (propagate) the ultrasound waves. The harder the mass, the shorter the time of the waves passing through a specific moulding sand layer and the lower the wave attenuation coefficient. This piece of information is important from the point of view of measurement methodology. It is easier to determine with high precision the wave velocity than its attenuation. That is why the ultrasound testers are adapted to measuring the time of the ultrasound wave's passing through the examined sample [4,6,7].

By measuring the time of the ultrasound waves passing through mass, it is possible to perform examinations of the binding process in a non-destructive manner, together with an analysis of a series of factors, which affect the process [4,6,8,10,11]:

- a) matrix (size and shape),
- b) binder (type and amount used for mass preparation),
- c) hardener (type and amount used for mass preparation),
- d) mass densification degree,
- e) temperature of components and ambient temperature.

The manner of performing the measurements, with the consideration of a broad spectrum of studies and the control of the hardening process, makes it possible to conduct them under both laboratory and – what is more important – industrial conditions. The ultrasound wave velocity measured in the hardened mass sample can only be an imprecise measure of the advancement of the binding process [4,6,8–10]. This was the reason why an index called hardening degree was elaborated, which is used in the evaluation of the advancement of the mass hardening process. This index informs on the stage of hardening of the examined mass at a given moment of time. Coefficient  $S_x$  is defined with Equation (2), which is based on the non-dimensional wave velocity [4]:

$$S_x = \frac{C_{L(x)} - C_{L(0)}}{C_{L(max)} - C_{L(0)}} \quad (2)$$

where:

$S_x$  – velocity degree of mass hardening,

$C_{L(x)}$  – wave velocity in the sample determined at a given moment,



$C_{L(0)}$  – prędkość fali w próbce określona w chwili początkowej ( $t = 0$ ),

$C_{L(max)}$  – prędkość fali w próbce masy po całkowitym utwardzeniu.

Tak zdefiniowany wskaźnik mieści się w przedziale 0,0–1,0 lub w zakresie 0–100%. Oznacza to, że przy wartości równej 0 masa formierska jest całkowicie nieutwardzona, co odpowiada momentowi zaraz po wymieszaniu wszystkich składników masy, natomiast maksymalna wartość 1,0 (lub 100%) odpowiada chwili, w której proces wiązania dobiega końca, czyli masa uzyskuje maksymalną wytrzymałość [4,9].

Dotychczas stosowana metoda badania procesu utwardzania masy polegała na pomiarze twardości masy. Jednakże metoda ta nie była dokładna, a ponadto badania nie mogły być prowadzone w sposób ciągły. Inną z metod jest metoda polegająca na pomiarze zmiany rezystancji masy w trakcie procesu utwardzania masy. Metoda ta jest dopiero w fazie rozwoju [13].

## 2. Badania własne

### 2.1. Cel i metodyka badań

Na przebieg procesu utwardzania sypkich mas samoutwardzalnych w dużym stopniu wpływa temperatura otoczenia. Zwłaszcza w warunkach zimowych, gdy temperatura otoczenia w hali przemysłowej osiąga wartości poniżej 10°C, wówczas odpowiedni dobór utwardzacza (czyli o odpowiednim stężeniu) jest bardzo istotny. Celem prowadzonych badań było określenie wpływu rodzaju utwardzacza na przebieg i kinetykę procesu utwardzania mas formierskich w temperaturze otoczenia wynoszącej 10°C. Pomiar prowadzono na stanowisku do badań ultradźwiękowych – rysunek 1.

$C_{L(0)}$  – wave velocity in the sample determined at the initial moment ( $t = 0$ ),

$C_{L(max)}$  – wave velocity in the sample after complete hardening.

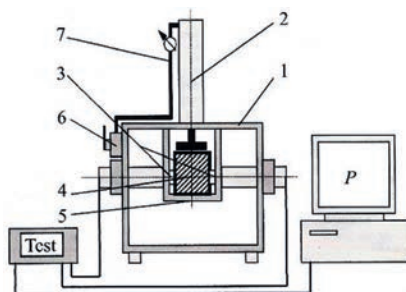
The index defined in this way is within the range of 0.0–1.0 or 0–100%. This means that, with the value equaling 0, the moulding sand is fully hardened, which corresponds to the moment right after all the components have been mixed. In turn, the maximal value 1.0 (or 100%) corresponds to the moment when the binding process finishes, that is the mass achieves maximal strength [4,9].

The method of examining the mass binding process which has been used so far consisted in measuring the mass hardness. However, this method was not precise, and also, the tests could not be performed in a continuous manner. Another method is a method consisting in measuring the change in the mass resistance during the mass hardening process. This method is only at the developing stage at present [13].

## 2. Own studies

### 2.1. Test objective and methodology

The course of the hardening process of loose self-hardening masses is significantly affected by the ambient temperature. It is the case especially in winter, when the ambient temperature in the industrial hall reaches values below 10°C. Then, it is very important to appropriately select the hardener (that is, its concentration). The aim of the performed studies was to determine the effect of the hardener type on the course and kinetics of the hardening process of moulding sands with the ambient temperature equaling 10°C. The measurement was performed on an ultrasound test bench – Figure 1.



Rys. 1. Schemat stanowiska do badań kinetyki utwardzania mas ze spoiwami chemicznymi metodą ultradźwiękową wyposażony w komorę temperaturową [4]: 1 – klimatyzowana komora pomiarowa, 2 – siłownik pneumatyczny, 3 – głowice ultradźwiękowe, 4 – próbka badanej masy, 5 – stolik podwieszony z otwartym dnem, 6 – zawór sterujący siłownika, 7 – zespół filtrująco-redukcyjny z manometrem

Fig. 1. Diagram of the bench for testing the hardening kinetics of masses with chemical binders by the ultrasound method equipped with a temperature chamber [4]: 1 – air-conditioned measuring chamber, 2 – pneumatic actuator, 3 – ultrasound heads, 4 – mass sample, 5 – suspended table with open bottom, 6 – actuator control valve, 7 – filter-reducer set with manometer

## 2.2. Rodzaje przeprowadzonych badań

Jako osnowę masy formierskiej stosowano piasek kwarcowy Sibelco BK4 „Szczakowa” o  $F_g$  0,40; 0,32; 0,20 mm. W tabeli 1 przedstawione zostały wyniki analizy sitowej.

## 2.2. Types of experiments

Quartz sand Sibelco BK4 “Szczakowa”,  $F_m$  0.40; 0.32; 0.20 mm, was used as the moulding sand matrix. Table 1 presents the results of the sieve analysis.

Tabela 1. Wyniki analizy sitowej piasku Sibelco BK4

Table 1. Results of Sibelco BK4 sand sieve analysis

Sibelco BK4				
Nr sita / Sieve No.	Odsiew/ Mesh fraction	Wskaźnik/ Index	Wartość/ Value	
$d_i$	$X_i$	L	38,20	
1,600	0,00	$d_L$	0,332	mm
0,800	0,33	$d_a$	0,417	mm
0,630	5,09	$d_g$	0,394	mm
0,400	40,51	$d_h$	0,371	mm
0,320	30,39	$F_g$	70,9	%
0,200	20,38			
0,160	2,22			
0,100	1,05			
0,071	0,04			
0,056	0,00			
0,000	0,00			
Suma/Total	100,00			

Do przygotowania masy wykorzystano dwie żywice. Na 100 części wagowych piasku dodano 1,5 części wagowej żywicy. Do każdej z żywic stosowano utwardzacz, które dodano w ilości 50% w stosunku do ilości żywicy:

- a) żywica 1 – fenolowo-formaldehadowo-furfurylowa
  - utwardzacz 11 „wolny” – kwas metylobenzenosulfonowy o niskim stężeniu
  - utwardzacz 12 „szybki” – kwas metylobenzenosulfonowy o wysokim stężeniu
- b) żywica 2 – mocznikowo-formaldehadowo-furfurylowa
  - utwardzacz 21 „wolny” – roztwór kwasu paratoluenosulfonowego o niskim stężeniu
  - utwardzacz 22 „szybki” – roztwór kwasu paratoluenosulfonowego o wysokim stężeniu.

Podczas przygotowania masy każdorazowo odmierzano 1 kg piasku kwarcowego, co odpowiadało 100 częściom wagowym osnowy. Piasek najpierw chłodzono do temperatury 0°C, gdyż podczas procesu mieszania składników osnowa piaskowa ogrzewała się w wyniku tarcia, ale także reakcji chemicznej pomiędzy składnikami spoiwa. Postępowano tak, aby temperatura przygotowanej masy wynosiła 10°C ±1°C. Nie monitorowa-

For the mass preparation, two resins were used. 1.5 parts by weight of resin were added per 100 parts by weight of sand. For each resin, hardeners were applied, which were added in the amount of 50% in respect of the amount of resin:

- a) resin 1 – phenol-formaldehyde-phurphuril
  - hardener 11 “slow” – methylbenzenesulfonic acid, low concentration
  - hardener 12 “fast” – methylbenzenesulfonic acid, high concentration
- b) resin 2 – urea-formaldehyde-phurphuril
  - hardener 21 “slow” – p-toluenesulfonic acid solution, low concentration
  - hardener 22 “fast” – p-toluenesulfonic acid solution, high concentration.

During the mass preparation, each time, 1 kg of quartz sand was measured, which corresponded to 100 parts by weight of the matrix. The sand was first cooled to 0°C, as, during the process of mixing the components, the sand matrix heated up as a result of friction as well as a chemical reaction between the components. The procedure was conducted in such a way so that the temperature of the prepared mass would equal 10°C ±1°C. The changes in the temperature of the mass in the

no zmian temperatury masy w rdzennicy podczas jej utwardzania. W trakcie procesu wiązania – sieciowania żywicy – występuje zjawisko wzrostu temperatury masy o 3–4°C [12], jednakże zmiany te nie wpływają na dokładność odczytywanych wyników pomiarów.

W trakcie badań, na podstawie pomiaru czasu przejścia podłużnej fali ultradźwiękowej przez próbkę świeżo sporządzonej masy formierskiej, wyznaczono przebiegi prędkości fali  $C_L = f(t)$  i stopnia utwardzenia  $S_x = f(t)$ , a także kinetykę procesu  $dS_x/dt = f(t)$ . Badania prowadzono w stałej temperaturze otoczenia wynoszącej 10°C. Temperatura w komorze była monitorowana i wynosiła 10°C ± 1°C. Konstrukcję rdzennicy i pomiary prowadzono w taki sposób, aby najdokładniej odwzorować przebieg procesu utwardzania masy na granicy model–forma (masa formierska), gdzie proces wiązania masy przebiega najwolniej, ze względu na trudność w usunięciu produktów reakcji (wody).

### 2.3. Wyniki badań

W okresie zimowym w odlewniach panują niskie temperatury. Piasek podawany do mieszarek charakteryzuje się niską temperaturą, czego powodem są niezisolowane (ocieplane) zasobniki, w których jest przechowywany. W związku z tym wskazane było przeprowadzenie analizy procesu wiązania mas w temperaturze wynoszącej 10°C.

Na [rysunku 2](#) zaprezentowano porównanie przebiegów zmian prędkości fal ultradźwiękowych w trakcie procesu utwardzania masy formierskiej z żywicą 1, wiązaną utwardzaczami w dwóch stężeniach. Charakter procesu przejścia fal przez próbkę masy formierskiej jest podobny dla obu przebiegów. Różnice występują tylko w intensywności przyrostów prędkości fal ultradźwiękowych. Proces wiązania masy ma zmienny charakter, który można jednak podzielić na dwa etapy. W pierwszej fazie, gdy substratów reakcji chemicznej jest dużo, proces utwardzania przebiega z dużą intensywnością, co jest obrazowane przez duże przyrosty prędkości fali w jednostce czasu. W drugim okresie proces wiązania masy jest dużo wolniejszy, stąd też przyrosty prędkości fali w jednostce czasu są dużo mniejsze, a wartość prędkości zbliża się do wartości stałej, w której obserwuje się zakończenie procesu utwardzania. Masa, w której użyto utwardzacza „wolnego” charakteryzuje się mniej intensywnym zachodzeniem procesu utwardzania. Niższa wartość końcowa prędkości fali w porównaniu do masy z utwardzaczem „szybkim” prawdopodobnie oznacza niższą wytrzymałość masy. Niemniej jednak dla obydwu utwardzaczy proces utwardzania nie dobiegł końca, o czym świadczy ciągły wzrost krzywych na wykresie. Aby określić stopień utwardzenia mas formierskich w dowolnej chwili czasu, wyznaczono przebieg zmian stopnia utwardzenia, a wyniki zaprezentowano na [rysunku 3](#). Na podstawie przebiegu zmian stopnia utwardzenia

core box during its hardening were not monitored. During the binding – resin curing – process, we observe the phenomenon of mass temperature increase by 3–4°C [12], yet these changes do not affect the precision of the measurement results.

During the tests, based on the measurement of the time of the longitudinal ultrasound wave's passing through the sample of the newly-prepared moulding sand, the courses of the wave velocity  $C_L = f(t)$  and degree of hardening  $S_x = f(t)$  were determined, as well as the process kinetics  $dS_x/dt = f(t)$ . The tests were performed at a constant temperature equaling 10°C. The temperature in the chamber was monitored and it equaled 10°C ± 1°C. The construction of the core box and the measurements were performed in such a way so that the course of the mass hardening process would be most precisely represented on the boundary model–mould (moulding sand), where the mass binding process is the slowest, due to the difficulty in removing the reaction products (water).

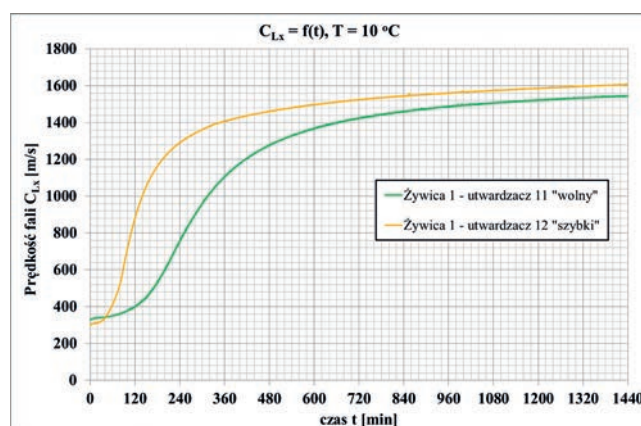
### 2.3. Test results

In the winter season, the temperatures in foundries are low. The sand added to the mixers is characterized by a low temperature, the reason for which is the un-insulated containers, where it is stored. And so, it was advisable to perform an analysis of the mass binding process at the temperature of 10°C.

[Figure 2](#) shows a comparison of the courses of the changes in the ultrasound wave velocity during the hardening process of the moulding sand with resin 1, bound by hardeners in two concentrations. The character of the process of the waves' passing through the moulding sand sample is similar for both courses. Some differences are observed only in the intensity of the ultrasound wave velocity increases. The mass binding process has a changeable character, which can, be, however, divided into two stages. In the first stage, when the substrates of the chemical reaction are numerous, the hardening process proceeds with high intensity, which is illustrated by the high wave velocity increases in a unit of time. In the second stage, the mass binding process is much slower, thus increasing the wave velocity in a unit of time, and the velocity value being close to the constant value, when the hardening process ends. The mass in which the “slow” hardener was applied characterizes in a less intensive hardening process. The lower end value of the wave velocity as compared to the mass with the “fast” hardener probably means a lower strength of the mass. Nevertheless, for both hardeners, the hardening process was not finalized, which is proved by the constant rise of the curves in the diagram. In order to determine the hardening degree of the moulding sands at a random moment in time, the course of the changes in the hardening degree was determined, and the results are presented in [Figure 3](#). Based on the course of the

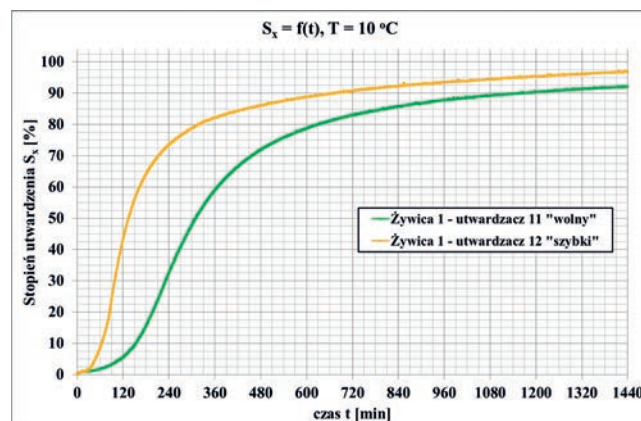
w czasie można wyznaczyć dwa parametry technologiczne: czas wstępnego utwardzenia masy, czyli czas, po jakim masa ma na tyle dużą wytrzymałość, że bez obawy o uszkodzenie formy możliwe jest wyjęcie modelu ( $S_x = 70\%$ ) i czas, gdy forma jest gotowa do zalewania ( $S_x$  wynoszące co najmniej  $90\%$ ). Masa z utwardzaczem „szybkim” osiąga stopień utwardzenia na poziomie  $70\%$  po czasie  $t = 210$  minut, natomiast masa z utwardzaczem „wolnym” w czasie ponad dwa razy dłuższym, to jest  $t = 460$  minut.

changes in hardening degree in time, it is possible to determine two technological parameters: the time of the preliminary hardening of the mass, that is the time after which the strength of the mass is high enough for the model to be safely removed from the mould, without the risk of its damage ( $S_x = 70\%$ ) and the time when the mould is ready for casting ( $S_x$  at least  $90\%$ ). The mass with the “fast” hardener reaches the hardening degree at the level of  $70\%$  after the time  $t = 210$  minutes, whereas the mass with the “slow” hardener – in a time twice as long, that is  $t = 460$  minutes.



Rys. 2. Wpływ rodzaju utwardzacza na przebieg zmian prędkości fali. Osnowa – piasek kwarcowy BK4, spoiwo – żywica 1; badania prowadzono w temperaturze  $10^{\circ}\text{C}$

Fig. 2. Effect of the hardener type on the course of the wave velocity changes. Matrix – quartz sand BK4, binder – resin 1; tests conducted at  $10^{\circ}\text{C}$



Rys. 3. Wpływ rodzaju utwardzacza na przebieg zmian stopnia utwardzenia  $S_x$ . Osnowa – piasek kwarcowy BK4, spoiwo – żywica 1; badania prowadzono w temperaturze  $10^{\circ}\text{C}$

Fig. 3. Effect of the hardener type on the course of the hardening degree changes  $S_x$ . Matrix – quartz sand BK4, binder – resin 1; tests conducted at  $10^{\circ}\text{C}$

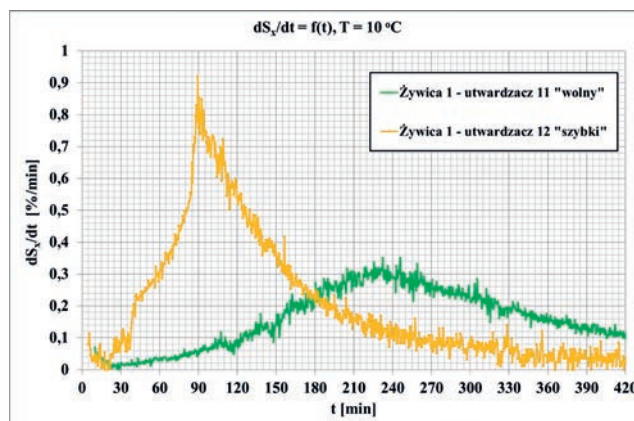
Jako ostatnia w prowadzonych badaniach została wyznaczona kinetyka procesu utwardzania masy, czyli szybkość zachodzących zmian. Przebiegi zostały przedstawione na rysunku 4. W przypadku masy z utwardzaczem „szybkim” maksymalna szybkość zmian stopnia utwardzenia w czasie ( $dS_x/dt$ ) wynosi około  $0,9\%/min$ ,

Finally, the kinetics of the mass hardening process was determined, that is the velocity of the occurring changes. The courses are presented in Figure 4. In the case of the mass with the “fast” hardener, the maximal velocity of the changes in the hardening degree in time ( $dS_x/dt$ ) equals about  $0.9\%/min$ , and the time after which



a czas, po jakim  $dS_x/dt$  osiąga maksymalną wartość, wynosi 90 minut. Można przyjąć, że czas ten określa żywotność masy. Dla masy z utwardzaczem „wolnym” maksymalna wartość  $dS_x/dt$  jest natomiast trzy razy niższa i zostaje osiągnięta w dłuższym okresie czasu, co oznacza że proces wiązania przebiega wolniej.

$dS_x/dt$  reaches the maximal value equals 90 minutes. It can be assumed that this time describes the mass durability. For the mass with the “slow” hardener, the maximal value of  $dS_x/dt$ , in turn, is three times lower and it is reached after a longer time, which means that the binding process proceeds more slowly.



Rys. 4. Wpływ rodzaju utwardzacza na kinetykę procesu utwardzania masy. Osnowa – piasek kwarcowy BK4, spoiwo – żywica 1; badania prowadzono w temperaturze 10°C

Fig. 4. Effect of the hardener type on the kinetics of the mass hardening process. Matrix – quartz sand BK4, binder – resin 1; tests conducted at 10°C

W przypadku masy formierskiej z żywicą 2 przeprowadzono identyczne badania i wyznaczono analogiczne przebiegi, jak dla masy z żywicą 1, czyli zmian prędkości fali (rys. 5), stopnia utwardzenia (rys. 6) i kinetyki utwardzania (rys. 7) w czasie.

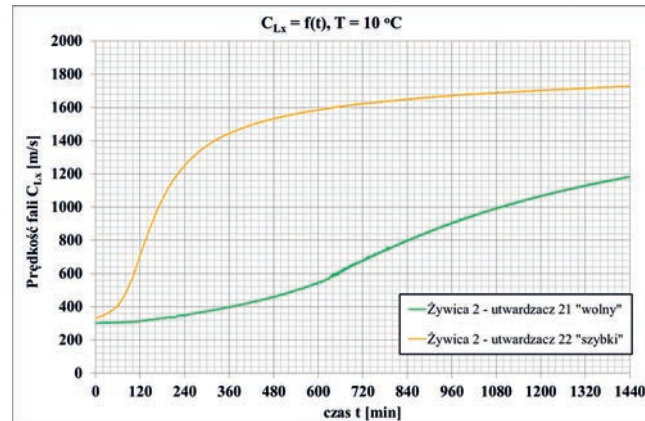
Analizując wykres przebiegów zmian prędkości fali w czasie procesu utwardzania masy formierskiej (rys. 5), obserwuje się znaczną różnicę w charakterze przebiegu pomiędzy masą z utwardzaczem „szybkim” a masą z utwardzaczem „wolnym”. W przypadku utwardzacza „szybkiego” obserwuje się wyraźny podział procesu na dwa etapy różniące się intensywnością zmian prędkości przejścia fali ultradźwiękowej przez próbkę masy, podobnie jak w przypadku masy z żywicą 1. Natomiast w przypadku zastosowania utwardzacza „wolnego” dostrzega się zdecydowanie inny charakter, bez różnicowania dwóch faz prędkości fali. Co więcej, proces wiązania przebiega z bardzo małą intensywnością i po 24 godzinach utwardzania osiąga wartość prędkości o blisko 30% mniejszą w porównaniu do masy z utwardzaczem „szybkim”. Ponadto z analizy krzywych wynika, że proces wiązania masy w obu przypadkach nie dobiegł końca.

Analiza przebiegów zmian wartości stopnia utwardzenia dla obu badanych mas formierskich, przedstawiona na rysunku 6, pozwala wnioskować, że masa z żywicą 2 i utwardzaczem „wolnym” nie powinna być stosowana w odlewni w rozpatrywanych warunkach, czyli gdy etapy przygotowania, formowania i wiązania masy odbywają się w temperaturze około 10°C. Świadczy o tym fakt, że po 24 godzinach utwardzania masa

In the case of the moulding sand with resin 2, identical tests were performed and analogous courses were determined in the case of the mass with resin 1, that is the course of the changes in the wave velocity (Fig. 5), the hardening degree (Fig. 6) and the hardening kinetics (Fig. 7) in time.

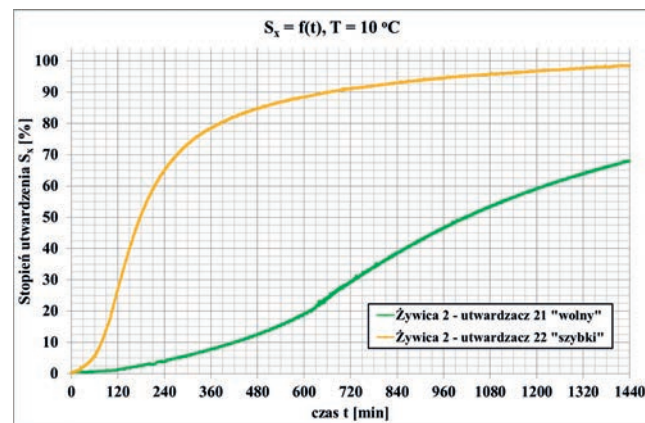
In the analysis of the diagrams showing the courses of the wave velocity changes during the hardening process of the moulding sand (Fig. 5), a significant difference can be observed in the character of the course between the “fast” and “slow” hardener. In the case of the “fast” hardener, we can observe a clear division of the process into two stages differing in the intensity of the changes in the velocity of the ultrasound wave’s passing through the mass sample, similarly to the case of the mass with resin 1. In turn, in the case of the application of the “slow” hardener, the character is entirely different, without the differentiation between the two stages of wave velocity. What is more, the binding process runs with very low intensity and, after 24 hours of hardening, reaches the velocity value which is about 30% lower than in the case of the mass with the “fast” hardener. Also, it can be inferred from the curve analysis that in both cases, the mass binding process was not finalized.

The analysis of the course of the changes in the hardening degree for both moulding sands, presented in Figure 6, makes it possible to infer that the mass with resin 2 and the “slow” hardener should not be used in foundries in certain conditions, that is in the case when the stages of preparation, forming and binding of the mass take place at a temperature of about 10°C. This



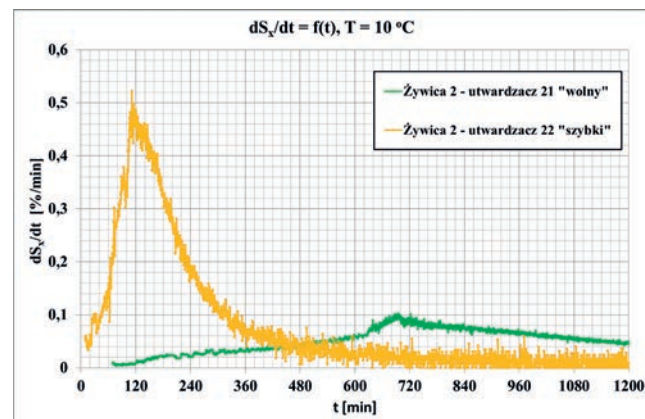
Rys. 5. Wpływ rodzaju utwardzacza na przebieg zmian prędkości fali. Osnowa – piasek kwarcowy BK4, spoiwo – żywica 2; badania prowadzono w temperaturze 10°C

Fig. 5. Effect of the hardener type on the courses of the wave velocity changes. Matrix – quartz sand BK4, binder – resin 2; tests conducted at 10°C



Rys. 6. Wpływ rodzaju utwardzacza na przebieg zmian stopnia utwardzenia  $S_x$ . Osnowa – piasek kwarcowy BK4, spoiwo – żywica 2; badania prowadzono w temperaturze 10°C

Fig. 6. Effect of the hardener type on the course of the hardening degree changes  $S_x$ . Matrix – quartz sand BK4, binder – resin 2; tests conducted at 10°C



Rys. 7. Wpływ rodzaju utwardzacza na kinetykę procesu utwardzania masy. Osnowa – piasek kwarcowy BK4, spoiwo – żywica 2; badania prowadzono w temperaturze 10°C

Fig. 7. Effect of the hardener type on the kinetics of the mass binding process. Matrix – quartz sand BK4, binder – resin 2; tests conducted at 10°C

osiąga stopień utwardzenia na poziomie jedynie 67%, co świadczy o bardzo długim czasie wiązania – zbyt długim, jak na warunki przemysłowe. Również przebieg kinetyki procesu wiązania masy z utwardzaczem „wolnym”, przedstawiony na [rysunku 7](#), potwierdza, że masa ta nie powinna być stosowana w odlewni, gdy temperatura otoczenia jest niska. Maksymalna wartość  $dS_x/dt$  dla tej masy wynosi zaledwie 0,1%/min i zostaje osiągnięta w czasie około 12 godzin, co oznacza, że proces wiązania przebiega bardzo powoli, co jest równoznaczne z długą żywotnością masy.

### 3. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań można sformułować następujące wnioski:

1. Zastosowanie techniki ultradźwiękowej, w sposób ciągły, umożliwia monitorowanie procesu wiązania masy.
2. Wyznaczenie przebiegów prędkości fali ultradźwiękowej przez masę formierską  $C_{Lx} = f(t)$ , stopnia jej utwardzenia  $S_x = f(t)$  czy kinetyki procesu  $dS_x/dt = f(t)$  pozwala w prosty sposób wyznaczyć najważniejsze parametry technologiczne masy, czyli: żywotność, czas wstępnego wiązania, jak również czas, po jakim możliwe będzie zalanie wnęki formy ciekłym metalem.
3. Gdy temperatura otoczenia wynosi poniżej 10°C, proces wiązania masy zachodzi z mniejszą intensywnością. W przypadku masy z żywicą 1 dla utwardzacza „szybkiego” żywotność masy jest stosunkowo długa i wynosi 90 minut, zastosowanie utwardzacza „wolnego” skutkuje ponad dwukrotnym zwiększeniem żywotności masy, wydłużając tym samym czas wstępnego wiązania masy formierskiej.
4. W przypadku masy z żywicą 2 czas wstępnego wiązania masy wynosi 250 minut, a żywotność – 110 minut.
5. Utwardzacz „wolny” nie nadaje się do utwardzania masy z żywicą 2, gdy proces wiązania prowadzony jest w temperaturze otoczenia wynoszącej 10°C. Czas wstępnego wiązania masy wynosi ponad 24 godziny.
6. Dla temperatury otoczenia 10°C wybór utwardzacza jest uzależniony od rodzaju żywicy i parametrów technologicznych masy: żywotności lub czasu wstępnego utwardzenia.

is proved by the fact that, after 24 hours of hardening, the mass reaches the degree of hardening at the level of only 67%, which proves that the binding time is very long – too long for industrial conditions. Also the courses of the kinetics of the binding process of the mass with the “slow” hardener, presented in [Figure 7](#), confirm that this mass should not be applied in foundries where the ambient temperature is low. The maximal value of  $dS_x/dt$  for this mass equals only 0.1%/min and it is reached after about 12 hours, which means that the binding process proceeds very slowly and the durability of the mass is long.

### 3. Conclusions

On the basis of the performed studies, the following conclusions can be drawn:

1. The use of the ultrasound technique in a continuous manner makes it possible to monitor the mass binding process.
2. The determination of the course of the velocity of the ultrasound waves passing through the moulding sand  $C_{Lx} = f(t)$ , the hardening degree  $S_x = f(t)$  and the process kinetics  $dS_x/dt = f(t)$  makes it possible to easily determine the most important technological parameters of the mass, that is: the durability, the time of preliminary binding, and the time after which it will be possible to cast the liquid metal into the mould cavity.
3. When the ambient temperature is below 10°C, the mass binding process proceeds with lower intensity. In the case of the mass with resin 1 and the “fast” hardener, the mass durability is relatively long and it equals 90 minutes. The use of the “slow” hardener results in more than double the durability of the mass, thus prolonging the time of preliminary binding of the moulding sand.
4. In the case of the mass with resin 2, the time of preliminary binding of the mass equals 250 minutes and the mass durability is 110 minutes.
5. The “slow” hardener is not suitable for the hardening of the mass with resin 2 when the binding process takes place at an ambient temperature of 10°C. The time of preliminary binding of the mass equals over 24 hours.
6. For the ambient temperature of 10°C, the selection of the hardener depends on the type of resin and the technological parameters of the mass: the durability and the time of preliminary hardening.

## Podziękowania

Badania prowadzono w ramach grantu dziekańskiego nr 15.11.170.570 i 15.11.170.545.

## Acknowledgements

The studies have been performed within the Dean's grants no. 15.11.170.570 and 15.11.170.545.

## Literatura/References

1. Lewandowski J.L. 1997. *Tworzywa na formy odlewnicze*. Kraków: Wydawnictwo Akapit.
2. Staronka A. 1994. *Chemia fizyczna*. Kraków: Wydawnictwa AGH.
3. Zych J. 2002. „Kinetyka wiązania mas ze szkłem wodnym”. *Acta Metallurgica Slovaca* 8 (sp.iss. 2) : 93–98.
4. Zych J. 2007. *Synteza zastosowań techniki ultradźwiękowej w analizie kinetyki wybranych procesów zachodzących w tworzywach formierskich*. Kraków: AGH Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne. Seria: Rozprawy i Monografie nr 163.
5. Zych J. 2001. „Wpływ temperatury na kinetykę utwardzania mas ze spoiwami chemicznymi”. *Archiwum Technologii Maszyn i Automatykacji* 21 (1) : 161–169.
6. Zych J. 2002. „Nowa, nieniszcząca metoda kontroli jakości elementów form wykonywanych z mas ze spoiwami chemicznymi”. *Archives of Foundry Engineering* 2 (5) : 132–139.
7. Deputat J. 1996. „Nowe techniki ultradźwiękowych badań materiałów”. *Solidification of Metals and Alloys* 26 : 101–110.
8. Zych J. 2001. „Badanie kinetyki wiązania mas formierskich ze spoiwami chemicznymi”. *Archives of Foundry* 1 (1) : 586–593.
9. Dańko J., J. Zych. 2002. Non-destructive method of core examination to determine the uniformity of sand compaction and the distribution of strength and permeability. W *International Conference: Modern methods of core production, 15–16.04.2003, Milovy, Czech Republic*, 45–53.
10. Zych J., Ł. Jamrozowicz. 2010. „Formy i rdzenie z mas szybkowiążących – wyznaczenie prędkości przemieszczania się frontu utwardzania”. *Archives of Foundry Engineering* 10 (sp.iss. 2) : 173–176.
11. Zych J., Ł. Jamrozowicz. 2010. „Advancement of the hardening front in forms and cores made of quickly bonding composites – ultrasonic analyses”. *Archives of Metallurgy and Materials* 55 (3) : 963–968.
12. Zych J., Ł. Jamrozowicz. 2011. „The change of the gas pressure in cores made in cold-box technology during their hardening”. *Archives of Foundry Engineering* 11 (4) : 204–208.
13. Zych J., T. Snopkiewicz. 2012. Sposób badania procesu wysychania samoutwardzalnych mas formierskich lub rdzeniowych. Opis zgłoszeniowy wynalazku, PL 399867 A1, opublikowany 10.06.2013. Zgłoszenie nr P.399867 z dn. 09.07.2012, Biuletyn Urzędu Patentowego, 2013, nr 12, s. 46, ISSN 0137-8015.