

Badania wstępne utwardzanych mikrofalowo połączeń wykonanych z klejów sporządzonych na bazie uwodnionego krzemianu sodu i piasku kwarcowego

Preliminary testing of microwave-cured joints made of adhesives based on hydrated sodium silicate and quartz sand

Mateusz Stachowicz^{1*}

¹Politechnika Wrocławska, Katedra Odlewnictwa, Tworzyw Sztucznych i Automatyki, ul. Wybrzeże Wyspiańskiego 25, 50-370 Wrocław, Polska

¹Wrocław University of Technology, Department of Foundry Engineering, Plastics and Automation, ul. Wybrzeże Wyspiańskiego 25, 50-372 Wrocław, Poland

*Corresponding author: mateusz.stachowicz@pwr.edu.pl

Received: 25.01.2018. Accepted in revised form: 28.02.2019.

© 2018 Instytut Odlewnictwa. All rights reserved.

DOI: 10.7356/iod.2018.23

Streszczenie

W pracy podjęto próbę wyjaśnienia zjawisk towarzyszących powstawaniu i niszczeniu połączeń klejonych elementów form i rdzeni, w których jako kleje zastosowano mieszaninę niemodyfikowanego uwodnionego krzemianu sodu o module molowym 2,9 ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$) i nośnika, którym był bardzo drobny piasek kwarcowy. Mieszanki sporządzanych klejów wykonano według własnych propozycji składu i opisów patentowych. Na podstawie dostępnych danych literaturowych opracowano metodykę wytwarzania i badania wytrzymałości na rozciąganie połączeń klejonych z użyciem dzielonych kształtek ósemkowych typu dog-bone. Przeznaczone do klejenia połówki kształtek ósemkowych typu dog-bone wykonano z utwardzonej mikrofalowo kwarcowej masy z uwodnionym krzemianem sodu o module molowym 2,5 ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$). Do utwardzenia klejonych połączeń również zastosowano metodę nagrzewania falą elektromagnetyczną o częstotliwości 2,45 GHz. Wyniki badań zrywania sklejonnych połówek kształtek typu dog-bone, w ich najmniejszym przekroju, odniesiono do prób wytrzymałości standardowych kształtek ósemkowych oraz do połączeń klejonych znanych z opisów patentowych. Wyniki badań obciążeń krytycznych połączeń klejonych uzupełniono obserwacjami SEM po próbach rozciągania. Na podstawie przeprowadzonych badań ustalono, że wytrzymałość takich połączeń przewyższa wytrzymałość masy formierskiej, a destrukcja sklejonnych kształtek ósemkowych odbywa się w strefach przy powierzchniach, na które naniesiono sporządzone nieorganiczne kleje.

Abstract

In this paper an attempt was made to explain the phenomena accompanying the formation and destruction of bonded elements of moulds and cores in which a mixture of unmodified hydrated sodium silicate with a molar module of 2.9 ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$) and a carrier – very fine quartz sand – was used as adhesives. Mixtures of prepared adhesives were made according to own compositional proposals and patent descriptions. On the basis of available literature data, the methodology of production and tensile strength testing of bonded joints with the use of divided octagonal dog-bone shapes was worked out. Dog-bone shaped pieces intended for binding were made of microwave-cured quartz sand with hydrated sodium silicate of molar module 2.5 ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$). For the curing of bonded joints the electromagnetic wave heating method of 2.45 GHz was also applied. The results of tearing off the bonded halves of dog-bone shaped pieces in their smallest cross-section were related to the tensile strength tests of standard octagonal shaped pieces and to bonded joints known from patent descriptions. The results of critical loads of bonded joints were supplemented with SEM observations after tensile tests. On the basis of the conducted tests it was found that the tensile strength of such joints exceeds the tensile strength of the moulding sand, and the destruction of the bonded octagonal shapes takes place in areas near the surfaces on which inorganic adhesives were applied.

Słowa kluczowe: odlewnictwo, masa formierska i rdzeniowa, rdzenie odlewnicze, uwodniony krzemian sodu, klej

Keywords: casting, moulding and core sand, casting cores, hydrated sodium silicate, adhesive

1. Wprowadzenie

Stale rosnące wymagania stawiane odlewany­m deta­lom części maszyn i urządzeń wymuszają poszukiwania nowoczesnych technologii odlewniczych, które umożliwią pogodzenie ekonomiczności z ekologicznością produkcji. Proces doskonalenia rozwiązań konstrukcyjnych elementów części maszyn i urządzeń wymusza konieczność zmniejszania masy wyrobów [1,2], przy jednoczesnym coraz bardziej skomplikowanym ich kształcie. Trend ten utrudnia wytwarzanie wnęk form odlewniczych, gdyż im bardziej skomplikowany kształt będzie miał surowy wyrób odlewany, tym więcej szczegółów musi zostać odtworzonych drogą odlewania. Jest on szczególnie widoczny w przypadku wytwarzania rdzeni odlewniczych oraz badania ich wytrzymałości [3,4]. Rozwiązaniem tego problemu jest między innymi stosowanie technik składania z klejeniem dla dzielonych elementów odtwarzających wewnętrzny kształt odlewu. Od wytworzonych drogą sklejaną, mniej lub bardziej skomplikowanych geometrycznie elementów form i rdzeni odlewniczych oczekuje się, że będą one spełniały wyznaczone technologiczno-mechaniczne kryteria jakości, np.: wymaganą minimalną wytrzymałość.

Obecnie na rynku materiałów formierskich dostępne są różne kleje do zastosowań odlewniczych, oferowane przez firmy: Hüttenes-Albertus [5] (kleje na bazie uwodnionego krzemianu sodu – w tym do utwardzania mikrofalami, polisacharydów, żywic), Pedmo [6] i 3M [7] (kleje topliwe na bazie żywic, w tym dwuskładnikowe kleje topliwe termoutwardzalne). Obok handlowych klejów trwają prace nad ich specjalistycznymi rodzajami, np. do naprawy form grafitowych [8]. Kleje do form i rdzeni znane są również z opisów patentowych. Szczególnie interesujący jest klej przedstawiony w opisie patentowym [9]. Jest on sporządzony na bazie uwodnionego krzemianu sodu z dodatkiem dekstryny, wody i mączki kwarcowej pełniącej rolę nośnika. Proces utwardzania kleju powinien być prowadzony w podwyższonej temperaturze (80°C) przez 20 minut. Po utwardzeniu połączenie uzyskuje wytrzymałość na rozciąganie powyżej 180 N/cm².

Można zauważyć, że cechą wspólną klejów: organicznego [10], jak i nieorganicznego [9] jest obecność w ich składzie nośnika z mączki kwarcowej. Wprowadzając dodatkowy materiał ogniotrwały do osnowy kleju, można mówić o tworzeniu materiału kompozytowego po procesie sieciowania (utwardzeniu). Tak, jak ma to miejsce w wielu dziedzinach wytwarzania elementów części maszyn i urządzeń [11,12,13], materiały o cechach kompozytów mogą polepszyć ich właściwości, a w przypadku połączeń klejonych zwiększyć nośność obciążeń krytycznych.

1. Introduction

Constantly growing demands placed on cast parts of machines and equipment make it necessary to search for modern casting technologies, which will make it possible to reconcile cost-effectiveness with ecological production. The process of improving constructional solutions of machine and equipment parts forces the necessity to reduce the weight of products [1,2], while at the same time their shape is becoming more and more complicated. This trend hinders the production of cavities in casting moulds, because the more complicated the shape of the raw cast product, the more details must be reconstructed by casting. It is particularly visible in the case of casting cores production and tensile strength testing [3,4]. The solution to this problem is, among others, the use of adhesive folding techniques for divided elements reproducing the internal shape of the casting. The geometrically more or less complex moulds and casting cores produced by bonding are expected to meet the specified technological-mechanical quality criteria, e.g. the required minimum tensile strength.

Currently, various adhesives for casting applications offered by companies are available on the moulding materials market: Hüttenes-Albertus [5] (adhesives based on hydrated sodium silicate – including microwave, polysaccharides, resins curing), Pedmo [6] and 3M [7] (hotmelts based on resins, including two-component hotmelt thermosetting adhesives). In addition to commercial adhesives, work is in progress on special types of adhesives, e.g. for the repair of graphite moulds [8]. Adhesives for moulds and cores are also known from patent descriptions. Particularly interesting is the adhesive presented in the patent description [9]. It is based on hydrated sodium silicate with the addition of dextrin, water and quartz powder as a carrier. The adhesive curing process should be carried out at elevated temperatures (80°C) for 20 minutes. After curing, the joint has tensile strength of more than 180 N/cm².

It can be noted that the common feature of organic [10] and inorganic [9] adhesives is the presence of quartz powder carrier in their composition. Introducing an additional refractory material into the adhesive matrix, we can talk about the formation of a composite material after the crosslinking process (curing). As is the case in many areas of machine parts manufacturing and equipment [11,12,13], composite materials can improve their properties, and in the case of bonded joints can increase the load-bearing capacity of critical loads.

W chwili obecnej dużym zainteresowaniem cieszą się technologie mas formierskich i rdzeniowych oparte na krzemianowych spoiwach nieorganicznych [14,15] (*sodium silicate bonded sand* – SSBS), które umożliwiają prowadzenie skutecznych procesów regeneracji mechanicznej [16] lub znacznie bardziej wydajnej, ale rzadziej stosowanej regeneracji mokrej [17,18,19] składników mieszaniny formierskiej. Impulsem do prowadzenia badań nad doskonaleniem tej technologii jest zapewnienie jej kompleksowości polegającej między innymi na opracowaniu odpowiednich klejów do łączenia elementów tworzących wnękę odlewniczą. Ze względu na coraz szerszą ofertę pieców wykorzystujących promieniowanie mikrofalowe jako fizyczny czynnik utwardzający nieorganiczne spoiwo w kleju rozważaniom poddano zastosowanie nagrzewania mikrofalowego [20,21,22,23].

W artykule podjęto tematykę oceny wyników badań wstępnych nad połączeniami klejonymi wykonanymi z mieszaniny uwodnionego krzemianu sodu i ogniotrwałego nośnika, które poddano utwardzaniu w procesie nagrzewania mikrofalowego. Badania koncentrowały się na uwypukleniu wybranych czynników, jak: ilość dozowanego kleju oraz moc mikrofal mogących mieć wpływ na jakość wytworzonych połączeń. W trakcie badań dokonano również oceny połączeń klejonych na podstawie obserwacji nieuzbrojonym okiem oraz mikroskopowych.

2. Metodyka badawcza i materiały zastosowane do badań

Do wykonania połączeń klejonych kierowano się wytycznymi z normy [24], która dotyczy m.in. sporządzania kształtek ósemkowych do badania połączeń klejonych w odlewnictwie. Na podstawie informacji z tej normy wykonano przyrząd (rys. 1) z politetrafluoroetyleny przeznaczony do pracy w polu elektromagnetycznym [25]. Zadaniem trzech, widocznych na rysunku 1, gwintowanych śrub było utrzymanie stałej pozycji kształtek (rys. 2) i zapewnienie odpowiedniego docisku między klejonymi powierzchniami w trakcie procesu nagrzewania mikrofalowego.

Zastosowanie śrub pozycjonujących i zapewnienie docisku między powierzchniami klejonymi (rys. 1) jest wymagane podczas utwardzania w komorze pieca mikrofalowego ze względu na skłonności krzemianu sodu do zwiększania objętości na skutek spieniania, a tym samym rozpychania połówek kształtek ósemkowych typu *dog-bone*.

Do sporządzania użytych w badaniach mas formierskich (SSBS) zastosowano suszony, ostudzony, formierski piasek kwarcowy: drobny o frakcji, która zebrała się na sitach 0,10/0,16/0,20 (SSBS1) oraz gruby o frakcji 0,40/0,315/0,20 (SSBS2) z kopalni Grudzeń Las. Masę

At present, mould and core sand technologies are very popular based on inorganic silicate binders [14,15] (*sodium silicate bonded sand* – SSBS), which enable effective mechanical regeneration processes [16] or much more efficient but less frequently used wet regeneration [17,18,19] of the moulding mixture components. The impulse to conduct research on the improvement of this technology is to ensure its complexity consisting, among others, in the development of appropriate adhesives for joining the elements forming a casting cavity. Due to the growing offer of furnaces using microwave radiation as a physical agent curing inorganic binder in the adhesive, the use of microwave heating was considered [20,21,22,23].

The article discusses the evaluation of the results of preliminary research on bonded joints made of a mixture of hydrated sodium silicate and refractory carrier, which were cured in the microwave heating process. The study concentrated on highlighting selected factors, such as: the amount of adhesive dosed and the power of microwaves that may affect the quality of the produced joints. In the course of the study, the bonded joints were also evaluated on the basis of naked eye and microscopic observations.

2. Research methodology and materials for testing

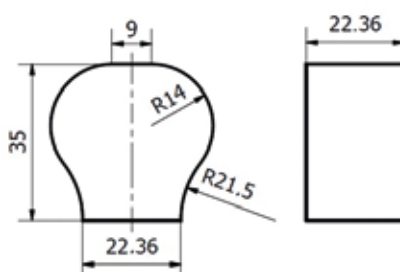
The guidelines of the standard [24], which concern, among others, the preparation of octagonal shapes for the testing of bonded joints in the foundry industry, were followed for the production of bonded joints. On the basis of information from this standard, a polytetrafluoroethylene instrument was made (Fig. 1) intended for work in electromagnetic field [25]. The task of the three threaded bolts shown in Figure 1 was to maintain a constant position of the shapes (Fig. 2) and to ensure adequate pressure between the bonded surfaces during the microwave heating process.

The use of positioning screws and the clamping between the bonded surfaces (Fig. 1) is required during curing in the chamber of the microwave oven due to the tendency of sodium silicate to increase the volume due to foaming and thus pushing away of halves of the octagonal dog-bone shape. For the preparation of moulding sands (SSBS) used in the research, dried, cooled, moulding quartz sand was used: fine with a fraction which was collected on sieves 0.10/0.16/0.20 (SSBS1) and thick with a fraction of 0.40/0.315/0.20 (SSBS2) from the Grudzeń Las mine. The moulding sand for making standard octagonal shaped pieces, as



Rys. 1. Przyrząd wykonany z politetrafluoroetyleny (PTFE) ze śrubami pozycjonującymi klejone połówki kształtki ósemkowej typu dog-bone

Fig. 1. The instrument made of polytetrafluoroethylene (PTFE) with positioning screws for bonded halves of an octagonal shape of the dog-bone type



Rys. 2. Wymiary [mm] połowy standardowej kształtki ósemkowej typu dog-bone (na podstawie wytycznych [24])

Fig. 2. Dimensions [mm] of the half of the standard octagonal dog-bone shape (based on the guidelines [24])

formierską do sporządzania standardowych kształtek ósemkowych, jak i połówek tych kształtek (przeznaczonych do klejenia) wykonano we wstępowej mieszarce laboratoryjnej.

Jednorazowo sporządzano 6 kg masy formierskiej w następujących proporcjach: na 100 cz. wag. osnowy kwarcowej dozowano do osnowy wodę: 1,0 cz. wag. (SSBS1) lub 0,5 cz. wag. (SSBS2). Następnie po 60 s od rozpoczęcia procesu mieszania wprowadzano 3,5 cz. wag. (SSBS1 i SSBS2) niemodyfikowanego spoiwa 145 wyprodukowanego w Zakładach Chemicznych „Rudniki” SA (tabela 1) i mieszano przez kolejne 180 s.

well as halves of these pieces (intended for bonding) were made in a ribbon laboratory mixer.

At one time, 6 kg of moulding sand was prepared in the following proportions: water was dosed into the matrix per 100 parts by weight of quartz matrix: 1.0 part by weight. (SSBS1) or 0.5 parts by weight. (SSBS2). Then, after 60 seconds from the beginning of the mixing process, 3.5 parts by weight were introduced. (SSBS1 and SSBS2) of unmodified binder 145 produced in Zakłady Chemiczne “Rudniki” SA (Table 1) and mixed for 180 seconds.

Tabela 1. Właściwości fizykochemiczne uwodnionych krzemianów sodu stosowanych do sporządzania masy formierskiej oraz kleju

Table 1. Physico-chemical properties of hydrated sodium silicates used in the preparation of moulding sand and adhesive

Gatunek spoiwa / Binder type	Wymagany moduł molowy (SiO ₂ /Na ₂ O) / Required mole module (SiO ₂ /Na ₂ O)	Zmierzony moduł molowy (SiO ₂ /Na ₂ O) / Measured mole module (SiO ₂ /Na ₂ O)	Zawartość tlenków (SiO ₂ + Na ₂ O), min. % / Oxides content (SiO ₂ + Na ₂ O), min. %	Zmierzona zawartość tlenków (SiO ₂ + Na ₂ O), % / Measured oxides content (SiO ₂ + Na ₂ O), %	Gęstość (20°C), g/cm ³ / Density (20°C), g/cm ³	Zmierzona gęstość (20°C), g/cm ³ / Measured density (20°C), g/cm ³	Lepkość dynamiczna, min. (P) / Dynamic viscosity, min. (P)
145	2,4–2,6	2,5	39,0	41,5	1,45–1,48	1,47	1
149	2,8–3,0	2,9	42,5	44,3	1,49–1,51	1,51	7

W procesie zagęszczania wibracyjnego na aparacie LUZ-2e polskiej produkcji Multiserw-Morek stosowano stałą amplitudę drgań, przy stałym czasie trwania procesu równym 120 sekund. Zaformowane w ten sposób standardowe kształtki ósemkowe typu *dog-bone*, jak i połówki tych kształtek były następnie poddawane procesowi utwardzania w komorze pieca mikrofalowego.

Proces nagrzewania kształtek typu *dog-bone* realizowano w komorze pieca mikrofalowego produkcji polskiej Politechniki Wrocławskiej o pojemności komory 120 l wyposażonego w jeden 1500 W magnetron i obrót wsadu. W trakcie utwardzania stosowano mikrofałe o częstotliwości $f = 2,45$ GHz i mocy wyjściowej 1000 W. Przyjęty czas nagrzewania wynoszący 180 s gwarantował skuteczną dehydrację masy w całej objętości kształtek typu *dog-bone*.

In the process of vibratory densification on LUZ-2e apparatus of Polish production Multiserw-Morek constant amplitude of vibrations was used, with constant process duration of 120 seconds. Standard octagonal dog-bone shaped pieces formed in this way, as well as halves of these pieces were then cured in the chamber of a microwave oven.

The process of heating dog-bone shapes was carried out in the chamber of the microwave oven manufactured by the Polish Wrocław University of Technology with a capacity of 120 l equipped with one 1500 W magnetron and batch rotation. During the curing process microwaves of frequency $f = 2.45$ GHz and output power 1000 W were used. The assumed heating time of 180 s guaranteed effective dehydration of sand in the whole volume of dog-bone shapes.



Rys. 3. Widok mieszaniny nieutwardzonego kleju na bazie uwodnionego krzemianu sodu sporządzonego w proporcji 1:1 z kwarcowym nośnikiem po 24 h od momentu sporządzenia

Fig. 3. The view of a mixture of unhardened sodium silicate based on hydrated sodium silicate prepared in a ratio of 1:1 with a quartz carrier after 24 hours from the time of preparation

Do wykonania klejów (rys. 3) zastosowano niemodyfikowane, handlowe spoiwo nieorganiczne 149 (o zwiększonej lepkości dynamicznej) wyprodukowane w Zakładach Chemicznych „Rudniki” SA (tabela 1) oraz piasek kwarcowy bardzo drobny (0,10/0,16/0,071) w proporcji 1:1 wagowo. Zastosowanie kwarcowego nośnika miało zapobiegać, w trakcie nakładania na powierzchnie czołowe połówek kształtek ósemkowych, wnikaniu ciekłego składnika kleju w głąb utwardzonej masy.

3. Wyniki badań wstępnych połączeń klejonych

Po ręcznym sporządzeniu klejów o podanych w tabeli 2 składach dozowano je na powierzchnię czoła kształtek ósemkowych za pomocą strzykawki z podziałką 0,1 ml. Po złożeniu i dociśnięciu połówek kształtek ósemkowych w przyrządzie (rys. 1) połączenia klejone były utwardzane w piecu mikrofalowym o pojemności 32 L w czasie 120 s mocą mikrofał: 440 W lub 600 W lub 1000 W.

For the production of adhesives (Fig. 3) an unmodified, commercial inorganic binder 149 (with increased dynamic viscosity) produced in Zakłady Chemiczne „Rudniki” SA (Table 1) and very fine quartz sand (0.10/0.16/0.071) in the ratio of 1:1 by weight were used. The use of quartz carrier was to prevent, during the application on the front surfaces of halves of the octagonal shaped pieces, the penetration of the liquid component of the adhesive deep into the hardened sand.

3. Results of preliminary tests of bonded joints

After manual preparation of the adhesives of the compositions listed in Table 2, they were dosed to the surface of the face of the octagonal shaped pieces using a syringe with a 0.1 ml scale. After folding and pressing the halves of the octagonal shaped pieces in the instrument (Fig. 1), the bonded joints were cured in a microwave oven with a capacity of 32 L for

Po ostudzeniu na wolnym powietrzu sklejonych kształtek ósemkowych dokonywano pomiarów wytrzymałości na rozciąganie R_m^U na laboratoryjnym urządzeniu do badania mas formierskich LRuE-2e wyprodukowanym przez firmę Multiserw-Morek.

Wyniki badań porównawczych wpływu przyjętych parametrów wytwarzania połączeń klejonych na trzykrotnie zmierzoną i uśrednioną wytrzymałość na rozciąganie zestawiono w tabeli 2 oraz na rysunkach 5–8.

120 seconds with microwave power: 440 W or 600 W or 1000 W.

After the bonded octagonal shaped pieces cooled down in the open air, the tensile strength R_m^U was measured on the LRuE-2e moulding sand testing device produced by Multiserw-Morek company.

The results of comparative tests of the influence of the assumed parameters of bonded joints production on the measured and averaged tensile strength are presented in Table 2 and Figures 5–8.

Tabela 2. Składniki klejów oraz wyniki badań wytrzymałości połączeń klejowych
Table 2. Components of adhesives and results of bonded joints tensile strength tests

Oznaczenie mas próbek: ósemkowe i półósemkowe / udział spoiwa 145 / rodzaj piasku / Marking of sample weights: octagonal and semi octagonal / participation of binder 145 / type of sand	Skład kleju: spoiwo 149: ogniotrwały nośnik: (dodatki), cz. wag. / Adhesive composition: binder 149: refractory carrier: (additives), parts by weight	Dozowana ilość kleju, ml / Dosage of adhesive, ml	Moc mikrofal w procesie utwardzania, W / Microwave power in the curing process, W	Oznaczenie serii prób wytrzymałościowych / Marking of a series of tensile strength tests	Średnia wytrzymałość na rozciąganie, N/cm ² / Average tensile strength, N/cm ²	Odchylenie standardowe, ±N/cm ² / Standard deviation, ±N/cm ²
SSBS1: 3,5 cz. wag. / drobny / SSBS1: 3.5 parts by weight / fine	–	–	1000	SSBS1	185,9	22,4
	1:1	0,8	440	SSBS1/G1	175,0	15,9
	1:1	0,8	600	SSBS1/G2	175,5	14,9
	1:1	0,8	1000	SSBS1/G3	181,0	19,8
	1:1	0,4	440	SSBS1/G4	169,5	26,4
	1:1	0,4	1000	SSBS1/G5	139,5	16,1
	1:1	0,2	1000	SSBS1/G6	92,0	8,4
SSBS2: 3,5 cz. wag. / gruby / SSBS2: 3.5 parts by weight / thick	–	–	1000	SSBS2	354,4	22,2
	1:1	0,4	440	SSBS2/G7	326,3	26,6
	1:1	0,4	1000	SSBS2/G8	300,1	47,4
	1:1	0,2	440	SSBS2/G9	204,9	47,6
	1:1	0,2	1000	SSBS2/G10	200,8	26,3
	1:1	0,1	1000	SSBS2/G11	101,2	18,6
SSBS2: Klej sporządzony na podstawie [9] / SSBS2: Adhesive based on [9]	0,35 : 0,45 : (0,05 dekstryna/dextrin) : (0,15 woda/water)	0,4	1000	SSBS2/G12	94,2	10,3

W pierwszej kolejności dokonano oceny wizualnej połączeń klejonych. Analizując efekt zastosowania kleju w ilości 0,8 ml oraz 0,4 ml, zauważono skłonność do wypływania kompozycji kleju poza złącze w trakcie nagrzewania mikrofalowego (rys. 4).

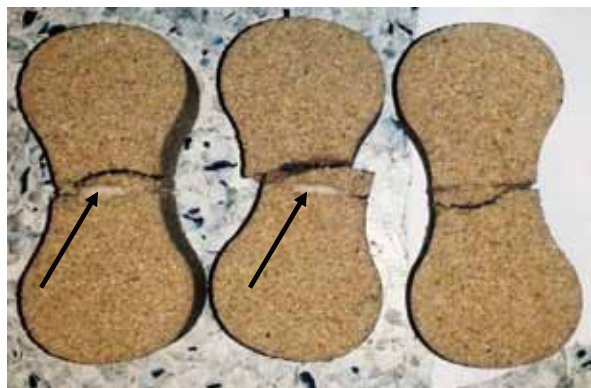
Jednocześnie, prowadząc obserwacje zerwanych próbek (rys. 4), zauważono, że bez względu na zastosowane parametry wytwarzania destrukcja połączeń klejonych zachodzi w materiale kształtki ósemkowej, a nie – jak przypuszczano, w materiale utwardzonego kleju.

Na rysunku 5 zestawiono wyniki badań wytrzymałości połączeń klejonych, do wykonania których zastosowano różne nastawy mocy nagrzewania mikrofalowego.

In the first place, a visual assessment of the bonded joints was carried out. Analysing the effect of using 0.8 ml and 0.4 ml adhesive, the susceptibility to flow out of the adhesive composition outside the joint during microwave heating was observed (Fig. 4).

At the same time, while observing the detached samples (Fig. 4), it was noticed that regardless of the production parameters used, the destruction of bonded joints occurs in the material of an octagonal shaped piece, and not – as it was supposed – in the material of cured adhesive.

Figure 5 shows the results of tensile strength tests of bonded joints, for which various microwave heating power settings were used.

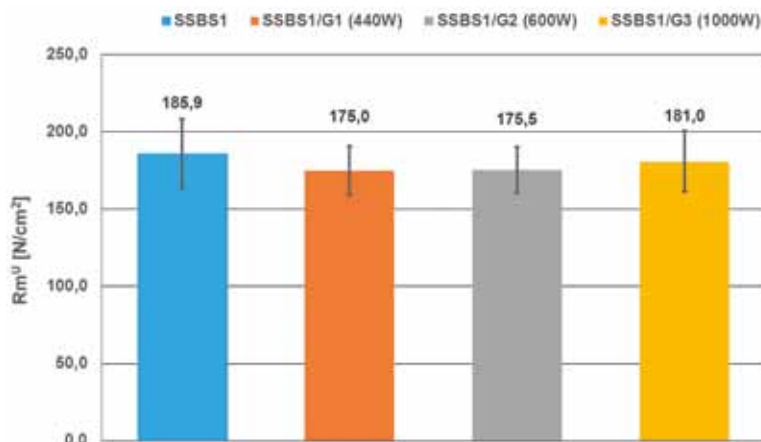


Rys. 4. Widok połączeń klejonych w serii SSBS2/G8 po próbie wytrzymałościowej z zaznaczonymi strzałkami wypływkami poza łączone powierzchnie utwardzonego kleju

Fig. 4. View of bonded joints in the SSBS2/G8 series after the tensile strength test with arrows marked with flashing beyond the bonded surfaces of the cured adhesive

Analizując zestawione na [rysunku 5](#) wyniki pomiarów wytrzymałości na rozciąganie kształtek z masy SSBS1, nie można jednoznacznie stwierdzić istotnego wpływu mocy mikrofal (440 W, 600 W, 1000 W) na wytrzymałość na rozciąganie połączeń wykonanych z 0,8 ml kleju. Wszystkie badane kształtki pękały w bezpośrednim sąsiedztwie połączenia klejonego bez przerywania ciągłości warstwy utwardzonej mikrofalowo kompozycji spoiwa 149 i nośnika ogniotrwałego.

Analysing the results of tensile strength measurements of shapes presented in [Figure 5](#) of SSBS1 sand, it is not possible to unequivocally state a significant influence of microwave power (440 W, 600 W, 1000 W) on the tensile strength of joints made with 0.8 ml of adhesive. All the tested shapes cracked in the immediate vicinity of the bonded joint without interrupting the continuity of the layer of microwave-cured composition of binder 149 and refractory carrier.



Rys. 5. Wpływ mocy nagrzewania mikrofalowego na wytrzymałość na rozciąganie połączeń wykonanych z 0,8 ml kleju dla kształtek z masy SSBS1

Fig. 5. The influence of microwave heating power on tensile strength of joints made with 0.8 ml adhesive for SSBS1 shapes

Dla uwypuklenia możliwych, istotnych z punktu mechanicznego, parametrów wytwarzania połączeń klejonych systematycznie zmniejszano ilość nakładanego kleju. Wyniki tych badań przedstawiono na [rysunku 6](#).

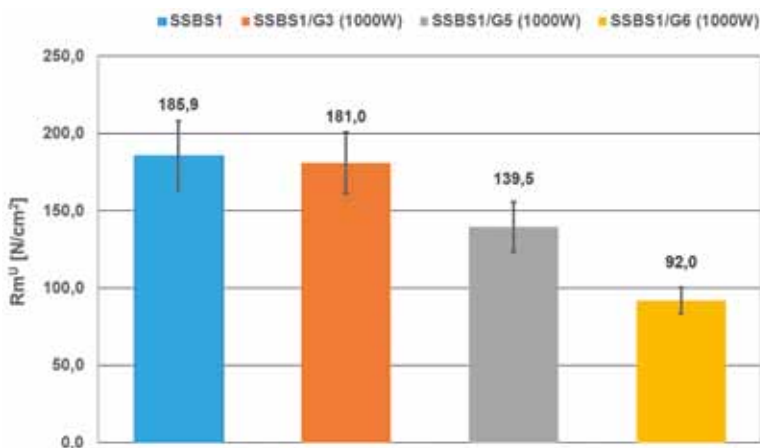
Zastosowanie ograniczonej do 0,2 ml ilości kleju spowodowało zmniejszenie o około 50% wytrzymałości sklejonnych kształtek ósemkowych typu *dog-bone* (SSBS1/G6). Zmniejszenie do 0,2 ml dozowanego kleju nie spowodowało jednak przemieszczenia zjawiska destrukcji do wytworzonych drogą klejenia połączeń.

In order to emphasize possible, important from the mechanical point of view, parameters of bonded joints production, the amount of adhesive applied was systematically reduced. The results of these studies are presented in [Figure 6](#).

The use of a limited amount of adhesive, limited to 0.2 ml, resulted in a 50% reduction in the tensile strength of bonded octagonal dog-bone shaped pieces (SSBS1/G6). However, the reduction to 0.2 ml of dosed adhesive did not cause any displacement of the phenomenon of

Bez względu na ilość dozowanego na czoła kształtek ósemkowych kleju, w trakcie prób rozciągania destrukcja nadal zachodziła w utwardzonej masie formierskiej SSBS1. W celu jednoznacznego określenia obszaru, w którym dochodzi do zrywania sklejonych kształtek ósemkowych w próbie wytrzymałości na rozciąganie, zastosowano masę o większej wytrzymałości SSBS2 (tabela 2), której osnowę stanowił piasek gruby.

destruction to the joints produced by bonding. Regardless of the amount of adhesive dosed on the face of octagonal shaped pieces, during the tensile testing, destruction continued to occur in the hardened SSBS1 moulding sand. In order to clearly determine the area in which the bonded octagonal shapes are torn off in the tensile strength test, the higher strength sand SSBS2 (Table 2), whose matrix was thick sand, was used.

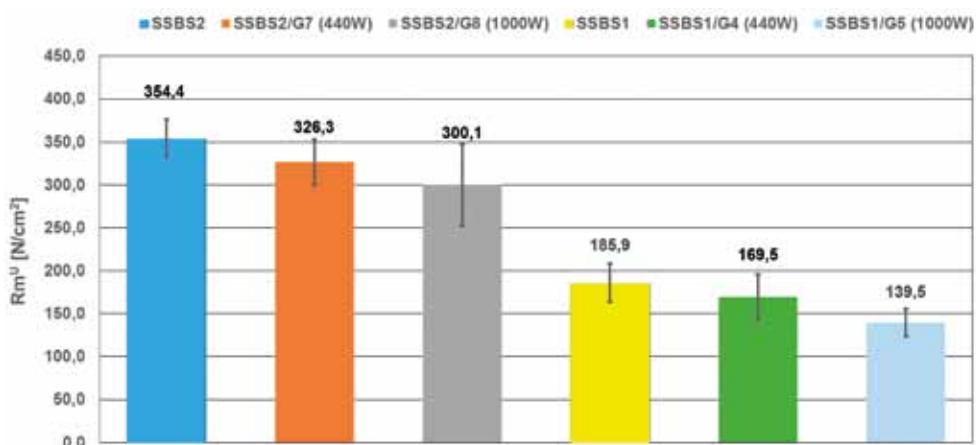


Rys. 6. Wpływ ilości kleju (0,8–0,2 ml) na wytrzymałość na rozciąganie kształtek ósemkowych z masy SSBS1 z zastosowaniem stałej mocy nagrzewania mikrofalowego wynoszącej 1000 W

Fig. 6. The influence of the amount of adhesive (0.8–0.2 ml) on the tensile strength of octagonal shaped pieces of SSBS1 sand with a constant microwave heating power of 1000 W

Na rysunku 7 zestawiono wyniki badań wytrzymałości na rozciąganie standardowych kształtek ósemkowych z masy SSBS2 z dotychczas badaną masą SSBS1 oraz z wytworzonymi z nich sklejonymi kształtkami ósemkowymi, w których stosowano do utwardzenia kleju skrajne nastawy mocy mikrofal: 440 W (SSBS1/G4, SSBS2/G7) i 1000 W (SSBS1/G5, SSBS2/G8).

Figure 7 shows the results of tensile strength tests of standard octagonal shaped pieces from SSBS2 sand with SSBS1 sand tested so far and with bonded octagonal shaped pieces made of them, in which extreme microwave power settings were used to cure the adhesive: 440 W (SSBS1/G4, SSBS2/G7) and 1000 W (SSBS1/G5, SSBS2/G8).

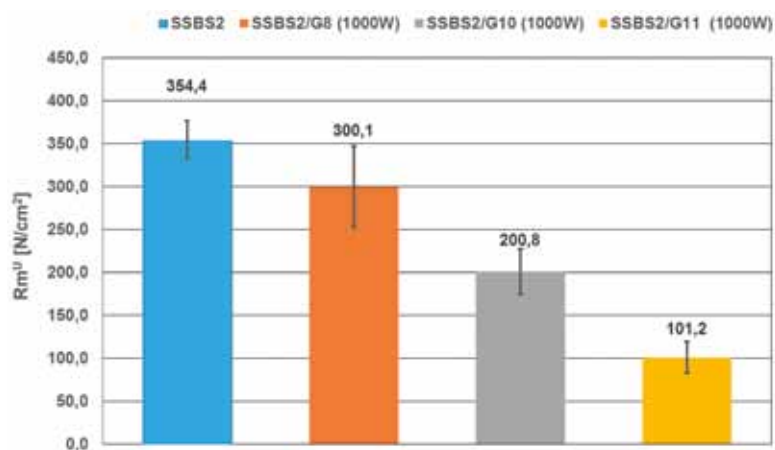


Rys. 7. Wpływ minimalnej (440 W) i maksymalnej (1000 W) mocy mikrofal na wytrzymałość na rozciąganie sklejonych kształtek ósemkowych wykonanych z mas: SSBS2 i SSBS1

Fig. 7. Influence of minimum (440 W) and maximum (1000 W) microwave power on tensile strength of bonded octagonal shaped pieces made of sands: SSBS2 and SSBS1

Wyniki badań wytrzymałości (rys. 7), bez względu na zastosowaną masę (SSBS1, SSBS2), potwierdzają wcześniejsze analizy i obserwacje miejsc, w których dochodziło do zerwania sklejonnych kształtek ósemkowych. Na ich podstawie wstępnie stwierdzono, że wytrzymałość R_m^U określana w badaniach połączeń klejonych po utwardzeniu nagrzewaniem mikrofalowym jest wytrzymałością materiału kształtek ósemkowych mierzoną w pobliżu połączenia (najmniejszego przekroju kształtki). Zatem nie jest ona wytrzymałością właściwą dla mikrofalowo wytworzonego połączenia ze sporządzonego kleju.

Na rysunku 8 zestawiono wyniki badań wytrzymałości na rozciąganie sklejonnych kształtek z masy SSBS2, na czoła których nakładano systematycznie zmniejszaną ilość sporządzanego kleju.



Rys. 8. Wpływ ilości kleju (0,8–0,2 ml) na wytrzymałość na rozciąganie sklejonnych kształtek z masy SSBS2 z zastosowaniem stałej mocy nagrzewania mikrofalowego wynoszącej 1000 W

Fig. 8. The influence of the amount of adhesive (0.8–0.2 ml) on the tensile strength of bonded shapes made of SSBS2 sand with a constant microwave heating power of 1000 W

Podobnie jak w próbach wytrzymałości kształtek ósemkowych z masy SSBS1 (rys. 6), w przypadku kształtek w seriach SSBS2 (rys. 8), wytrzymałość maleje wraz ze zmniejszaną ilością kleju (0,4–0,1 ml) dozowanego punktowo na powierzchnię czoła klejonych kształtek ósemkowych. Czterokrotna redukcja dozowanego kleju (do 0,1 ml) spowodowała trzykrotną redukcję wytrzymałości kształtek w serii SSBS2/G11. Mimo znacznej redukcji ilości nakładanego kleju kształtki w seriach: SSBS2/G10 i SSBS2/G11 pękały poza strefą złącza klejonego, tak jak w przypadku serii SSBS2/G8.

Na tle wyników prób wytrzymałości SSBS2 stwierdzono większą skłonność do penetracji masy przez sporządzony według opisu [9] klej SSBS2/G12 niż pozostałych: SSBS2/G7–SSBS2/G11. Prawdopodobnie zjawisko te miało wpływ na zmierzoną niższą od SSBS2/G8 wytrzymałość na rozciąganie.

The results of tensile strength tests (Fig. 7), regardless of the sand used (SSBS1, SSBS2); confirm earlier analyses and observations of places where the bonded octagonal shapes were torn off. On their basis it was provisionally concluded that the R_m^U strength determined in tests of bonded joints after curing with microwave heating is the strength of the material of octagonal shaped pieces measured near the joint (the smallest section of the shape). Therefore, it is not the specific tensile strength of the microwave bond produced from the adhesive.

Figure 8 shows the results of tensile strength tests of the bonded shapes of SSBS2 sand, on whose faces a systematically reduced amount of adhesive was applied.

As in the tensile strength tests of octagonal shaped pieces made of SSBS1 sand (Fig. 6), in the case of SSBS2 series shapes (Fig. 8), the tensile strength decreases with the reduced amount of adhesive (0.4–0.1 ml) dosed point-to-point on the surface of the face of the bonded octagonal shapes. A fourfold reduction of the adhesive dosed (to 0.1 ml) resulted in a three-fold reduction in the tensile strength of the SSBS2/G11 series of shapes. Despite a significant reduction in the amount of adhesive applied in series: SSBS2/G10 and SSBS2/G11 broke outside the bonded area, as in the case of the SSBS2/G8 series.

Against the background of SSBS2 tensile strength test results, it was found that the adhesive SSBS2/G12, prepared according to the description [9], was more prone to penetration of the sand than the others: SSBS2/G7–SSBS2/G11. Probably this phenomenon influenced the measured tensile lower strength than that of the SSBS2/G8.

4. Analiza wyników badań połączeń klejonych

Po próbach wytrzymałości na rozciąganie ze sklejonych kształtek ósemkowych pobrano grudki masy w celu obserwacji na mikroskopie skaningowym Hitachi TM-3000 powstałych w procesie nagrzewania mikrofalowego połączeń. Zaproponowano preparatykę grudek masy tak, aby możliwe były obserwacje płaszczyzny prostopadłej do klejonych powierzchni czołowych kształtek ósemkowych. Wyniki obserwacji wybranych przekrojów połączeń pokazano na [rysunkach 9 i 10](#).

Na podstawie obserwacji SEM oraz wyników badań wytrzymałości stwierdzono pozytywny wpływ: porowatości masy formierskiej (SSBS), stosunkowo dużej płynności nieutwardzonego kleju i dobrej zwilżalności powierzchni składników masy oraz mikrofalowego nagrzewania w celu szybkiego utwardzenia na jakość połączeń klejonych. W wyniku działania wszystkich zidentyfikowanych czynników, przy zachowaniu odpowiedniego docisku łączonych elementów w trakcie nagrzewania mikrofalowego uzyskuje się wytrzymałe połączenia klejone, a także miejscowe wzmocnienie masy formierskiej ([rys. 9 i 10](#)). Widoczne na rysunku 10 krzywe wskazują profil grudki masy, która stanowi wzmocniony fragment trwałego połączenia z utwardzonym mikrofalowo klejem. Destrukcja, jak to miało miejsce we wszystkich badanych seriach, przebiegała w obszarze (przekroju kształtki) masy formierskiej, w którym dochodziło do penetracji składnikami kleju.

Ocenę wpływu ilości dozowanego kleju na powierzchnie czołowe kształtek ósemkowych na efekt penetracji i miejscowego wzmocnienia masy formierskiej przedstawiono w [tabeli 3](#).

4. The analysis of the results of tests on bonded joints

After tensile strength tests, lumps of sand were taken from bonded octagonal shaped pieces in order to observe on the Hitachi TM-3000 scanning microscope the joints formed in the process of microwave heating. A preparation of sand lumps has been proposed so that it is possible to observe the plane perpendicular to the bonded faces of octagonal shapes. The results of observations of selected joint cross-sections are shown in [Figures 9 and 10](#).

On the basis of SEM observations and tensile strength test results a positive influence of: porosity of moulding sand (SSBS as well as relatively high fluidity of uncured adhesive) was found, as well as good wettability of the surface of the sand components and microwave heating in order to quickly cure on the quality of the bonded joints. As a result of all identified factors, while maintaining appropriate pressure of the elements to be joined during microwave heating, durable bonded joints are obtained, as well as local reinforcement of the moulding sand ([Figs. 9 and 10](#)). The curves shown in [Figure 10](#) show the profile of a lump of sand, which is a reinforced part of the permanent bond to the microwave-cured adhesive. Destruction, as was the case in all tested series, took place in the area (section of the moulding sand), where the adhesive penetration took place.

The assessment of the influence of the amount of dosed adhesive on the face surfaces of octagonal shaped pieces on the effect of penetration and local reinforcement of moulding sand is presented in [Table 3](#).

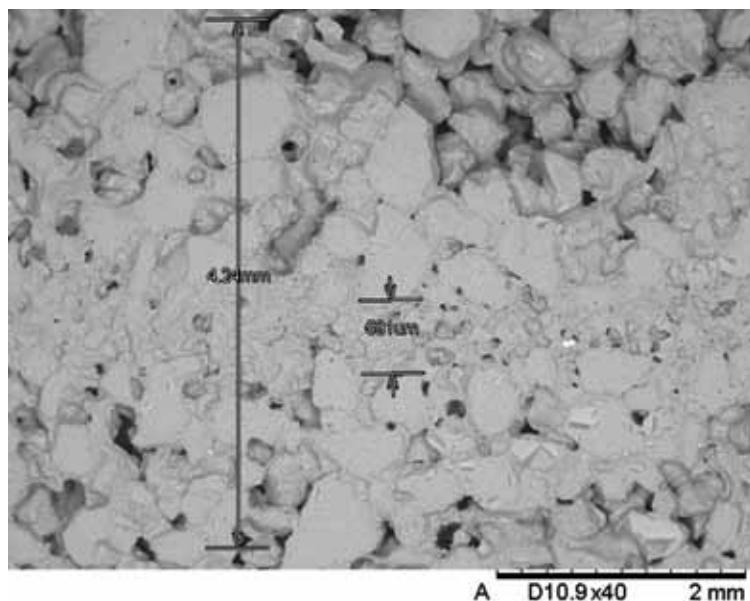
Tabela 3. Wpływ ilości kleju (wydajności) na wytrzymałość mas formierskich w obrębie wytworzonych nagrzewaniem mikrofalowym (1000 W) połączeń klejonych

Table 3. The influence of the amount of adhesive (efficiency) on the strength of moulding sands within the bonded joints produced by microwave heating (1000 W)

Ilość [l] dozowanego kleju na powierzchnię czoła kształtki ósemkowej (500 mm ²) / Amount [l] of adhesive dosed on the surface of the face of an octagonal shaped piece (500 mm ²)	Wydajność, l/m ² / Efficiency, l/m ²	SSBS1, % Rm^U	SSBS2, % Rm^U
0,0008	1,6	97%	–
0,0004	0,8	75%	85%
0,0002	0,4	49%	57%
0,0001	0,2	–	29%

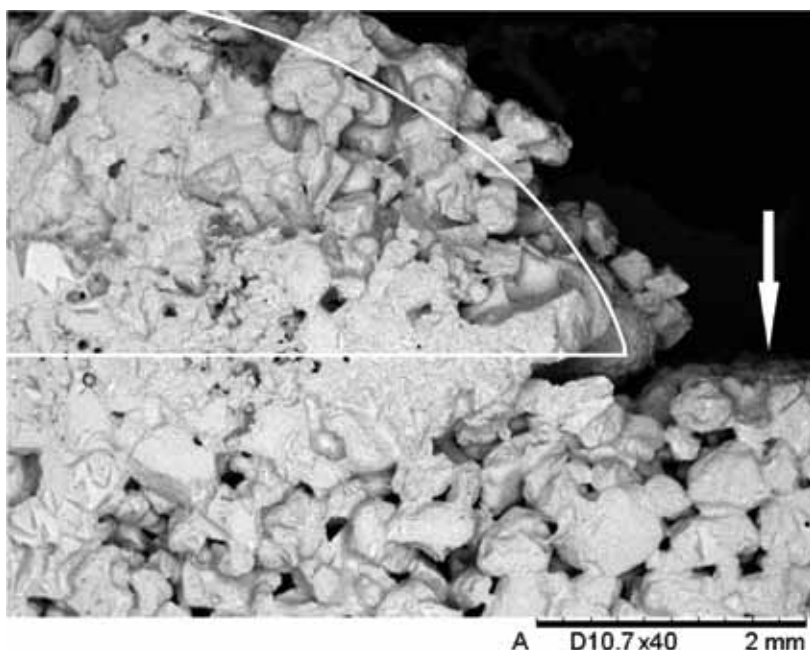
W przypadku praktycznego zastosowania klejów sporządzonych na bazie łatwo dostępnych i tanich materiałów formierskich przy wykorzystaniu nagrzewania mikrofalowego gwarantowana jest ich trwałość oraz niezawodność. Istnieje również możliwość dopasowania

In case of practical application of adhesives based on readily available adhesives and cheap moulding materials using microwave heating guarantees their durability and reliability. It is also possible to adjust the strength of the adhesive by selecting its components, including



Rys. 9. Widok przekroju poprzecznego połączenia między kształtkami z masy SSBS2, na których czoła dozowano klej G7 (0,4 ml) ze wskazanymi wymiarami: 591 μm wskazującym szerokość szczeliny wypełnionej klejem oraz 4,24 mm wskazującym przybliżoną strefę penetracji kleju w głąb materiału kształtek z masy SSBS2

Fig. 9. The view of the cross section of the joint between the SSBS2 shapes, on the face of which G7 adhesive (0.4 ml) was applied with the indicated dimensions: 591 μm indicating the width of the gap filled with adhesive and 4.24 mm indicating the approximate area of adhesive penetration into the shapes made of SSBS2 material



Rys. 10. Widok przekroju poprzecznego połączenia między kształtkami z masy SSBS2/G11, na których czoła dozowano klej w ilości 0,1 ml. Strzałką wskazano nieuszkodzoną powierzchnię czołową kształtki ósemkowej, na którą nie został prawidłowo naniesiony klej ze względu na zbyt małą ilość

Fig. 10. The view of the cross section of the joint between the SSBS2/G11 shapes with 0.1 ml of adhesive. The arrow shows the undamaged front surface of the octagonal shaped piece, to which the adhesive has not been applied correctly due to insufficient quantity

wytrzymałości kleju przez dobór jego składników, w tym zmianę ziarnistości i typu ogniotrwałego nośnika lub wprowadzenia dodatków innych materiałów, co będzie tematem kolejnych badań.

5. Wnioski

Analizując wyniki badań wstępnych nad sporządzanymi na bazie uwodnionego krzemianu sodu i drobnego piasku kwarcowego klejami do szybkiego utwardzania mikrofalowego, można stwierdzić, że:

- 1) opracowana na podstawie dostępnej literatury i zaleceń dotyczących badań połączeń klejonych materiałów formierskich metoda nie umożliwia precyzyjnego określenia wytrzymałości utwardzonych mikrofalowo klejów o dużej sile wiązania, jak zastosowana mieszanina uwodnionego krzemianu sodu z bardzo drobnym piaskiem kwarcowym;
- 2) wytrzymałość połączenia klejonego (w przypadku badanych mas) zależy głównie od wytrzymałości użytej na kształtki masy formierskiej, ponieważ destrukcja zawsze zachodziła w materiale kształtek, co jest zjawiskiem odwrotnym do tego, co obserwowane jest w przypadku konwencjonalnych połączeń klejonych;
- 3) badany wpływ mocy mikrofal: 440 W, 600 W i 1000 W nie ma istotnego znaczenia dla uzyskanej po utwardzeniu wytrzymałości na rozciąganie sklejonnych kształtek ósemkowych. Decydującym o jakości połączenia klejonego będzie wytrzymałość masy formierskiej, co stwierdzono na podstawie porównania wytrzymałości zmierzonych na kształtkach ósemkowych wykonanych z mas: na osnowie drobnej (serie SSBS1) i grubej (serie SSBS2);
- 4) wpływ na wytrzymałość połączenia klejonego ma ilość dozowanego kleju, od której zależy poprawne rozprowadzenie po powierzchniach styku kształtek ósemkowych oraz powstanie wzmocnionych obszarów masy formierskiej;
- 5) zidentyfikowane zjawisko penetracji i zapelnienia porowatości masy formierskiej składnikami kleju spowodowało zwiększenie rzeczywistego pola przekroju kształtek ósemkowych w miejscu połączeń klejonych, co spowodowało występowanie destrukcji na skutek rozciągania w granicach lub poza wzmocnionymi składnikami kleju obszarami masy formierskiej;
- 6) przeprowadzenie wyżej wymienionych analiz wykazało zalety mikrofalowej metody utwardzania spoiw nieorganicznych w ekologicznych masach

a change in grain size and type of refractory carrier or the introduction of additions to other materials, which will be the subject of further research.

5. Conclusions

Analysing the results of preliminary tests on adhesives prepared on the basis of hydrated sodium silicate and fine quartz sand for quick microwave curing adhesives, it can be concluded that:

- 1) the methodology developed on the basis of available literature and recommendations concerning the testing of bonded moulding materials does not enable precise determination of the strength of microwave-curing adhesives with high bonding strength, such as the mixture of hydrated sodium silicate with very fine quartz sand used;
- 2) the strength of the bonded joint (in the case of the tested sands) depends mainly on the strength of the moulding sand used for the moulding sand shapes, as the destruction has always taken place in the material of shapes, which is a phenomenon opposite to what is observed in the case of conventional bonded joints;
- 3) tested influence of microwave power: 440 W, 600 W and 1000 W is not significant for the tensile strength of bonded octagonal shapes obtained after hardening. The strength of the moulding sand will be decisive for the quality of the bonded joint, which was found on the basis of a comparison of strength measured on octagonal shaped pieces made of sand: on a fine matrix (SSBS1 series) and a thick matrix (SSBS2 series);
- 4) the strength of the bonded joint is influenced by the amount of dosed adhesive, on which the correct distribution of octagonal shapes on the contact surfaces and the formation of reinforced areas of moulding sand depends;
- 5) the identified phenomenon of penetration and filling the porosity of the moulding sand with the adhesive components resulted in an increase in the actual cross-sectional area of the octagonal shaped pieces in the place of bonded joints, which resulted in destruction due to stretching within or outside the areas of moulding sand which were reinforced with components of the adhesive;
- 6) the above mentioned analyses highlighted the advantages of the microwave method of curing inorganic binders in ecological moulding sands and

formierskich oraz nieorganicznych klejach, co przybliżyło zastosowanie tego sposobu wytwarzania form i rdzeni odlewniczych w codziennej praktyce przemysłowej.

inorganic adhesives, which brought closer the application of this method of moulds and casting cores manufacturing in everyday industrial practice.

Podziękowania

Badania zostały wsparte finansowo z dotacji na działalność statutową nr 0401/0015/18.

Acknowledgements

The research was financially supported by grants for statutory activity No. 0401/0015/18.

Literatura/References

1. Stauder J.B., H. Kerber, P. Schumacher. 2016. „Foundry sand core property assessment by 3-point bending test evaluation”. *Journal of Materials Processing Technology* 237 : 188–196.
2. Cagle C.V. 1977. *Kleje i klejenie. Poradnik inżyniera i technika*. Warszawa: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 39–71, 289–302.
3. Dobosz St.M., A. Grabarczyk, K. Major-Gabryś. 2017. „Elasticity of moulding sands – a method of reducing core cracking”. *Archives of Foundry Engineering* 17 (1) : 31–36.
4. Dobosz St.M., A. Grabarczyk, K. Major-Gabryś, D. Bolibruchová. 2017. „Elasticity of cores manufactured in cold box technology”. *Archives of Metallurgy and Materials* 62 (1) : 351–354.
5. www.huettenes-albertus.pl (access 15.12.2016).
6. www.pedmo.eu (access 15.12.2016).
7. <http://katalogklejow3m.pl/> (access 15.12.2016).
8. Bazhenov V.E., A.V. Fadeev, A.V. Koltygin, A.Yu. Kachalov, A.A. Komissarov, A.V. Sannikov. 2017. „Glue for joints and repair of elements of graphite molds”. *Polymer Science, Series D* 10 (1): 4–8.
9. Grodziński Z., K. Fryc, T. Rzepa. *Klej do łączenia rdzeni i form odlewniczych*. Polish Patent PRL, nr 128088, 1985-12-30.
10. Lichota P., A. Kudłacik, Cz. Kaczmarek. *Klej do rdzeni i form odlewniczych*. Polish Patent PRL, nr 95372, 1978-03-31.
11. Kurzawa A., J.W. Kaczmar. 2017. „Bending strength of EN AC-44200 – Al₂O₃ composites at elevated temperatures”. *Archives of Foundry Engineering* 17 (1) : 103–108.
12. Dulaska A., A. Studnicki, J. Szajnar. 2017. „Reinforcing cast iron with composite insert”. *Archives of Metallurgy and Materials* 62 (1) : 365–367.
13. Kaczmar J.W., K. Naplocha, J. Morgiel. 2014. „Microstructure and strength of Al₂O₃ and carbon fiber reinforced 2024 aluminum alloy composites”. *Journal of Materials Engineering and Performance* 23 (8) : 2801–2808.
14. Izdebska-Szanda I., J. Kamińska, M. Angrecki, A. Palma, W. Madej. 2016. „An innovative method for the dehydration hardening of modified inorganic binders”. *Archives of Metallurgy and Materials* 61 (4) : 2097–2102.
15. Stachowicz M. 2017. „The role of the densification of moulding sands with inorganic binders in the modeling of their strength obtained after microwave hardening”. *Prace Instytutu Odlewnictwa / Transactions of the Foundry Research Institute* 57 (2) : 103–113.
16. Dańko J., J. Kamińska, M. Skrzyński. 2013. „Reclamation of spent moulding sands with inorganic binders in the vibratory reclaimer Regmas”. *Archives of Metallurgy and Materials* 58 (3) : 993–996.

17. Huafang W., F. Zitian, Y. Shaoqiang, L. Fuchu, L. Xuejie. 2012. „Wet reclamation of sodium silicate used sand and biological treatment of its wastewater by *Nitzschia palea*”. *China Foundry* 9 (1) : 34–38.
18. Stachowicz M., K. Granat. 2016. „Influence of wet activation of used inorganic binder on cyclically refreshed water glass moulding sands hardened by microwaves”. *China Foundry* 13 (6) : 427–432.
19. Wang L., W. Jiang, F. Liu, Z. Fan. 2018. „Investigation of parameters and mechanism of ultrasound-assisted wet reclamation of waste sodium silicate sands”. *International Journal of Cast Metals Research* 31 (3) : 169–176, DOI:10.1080/13640461.2017.1405543
20. Bo X., X. Zhengda, W. Xiuping, C. Wei, Z. Honghai, H. Naiyu. 1995. „A new method for the investigation of binding properties of silicate-sand”. *Journal of Hubei Polytechnic University* 10 (12) : 6–9.
21. Jelínek P. 2005. Rozwój spoiw nieorganicznych do dehydracyjnego utwardzania mikrofalowego. *VIII Konferencja Odlewnicza Technical 2005*.
22. Liu F., Z. Fan, X. Liu, H. Wang, J. He. 2014. „Research on humidity resistance of sodium silicate sand hardened by twice microwave heating process”. *Materials and Manufacturing Processes* 29 (2) : 184–187.
23. <https://www.exone.com/Resources/Binders> (access 10.02.2019).
24. Polish Norm BN-83/4021-08 – Foundry materials (in Polish).
25. Stachowicz M., B. Opyd, K. Granat. 2015. „Comprehensive assessment of polymeric materials for foundry tooling used in microwave field”. *Archives of Metallurgy and Materials* 60 (1) : 335–339.