



Politechnika Wroclawska

DYSCYPLINA: INŻYNIERIA MECHANICZNA

ROZPRAWA DOKTORSKA

Zastosowanie sŁodu jęczmiennego jako materiaŁu wiążącego do mas formierskich na odlewy ze stopu metali Źelaznych

Mgr inŹ. Bartłomiej Samociuk

Promotor:
dr hab. inŹ. Daniel Nowak

Słowa kluczowe: masa formierska, spoiwo, sŁód jęczmienny, skrobia, odlewy Źeliwne.

WROCLAW 2023

WYKAZ SKRÓTÓW I SYMBOLI	5
STRESZCZENIE	6
ABSTRACT.....	7
WPROWADZENIE.....	9
CZEŚĆ TEORETYCZNA	13
1. Wprowadzenie w tematykę.....	13
2. Materiały wiążące stosowane w odlewnictwie.....	16
3. Masy formierskie w stanie wysuszonym.....	22
4. Ocena jakości odlewów doświadczalnych.....	24
CEL I ZAKRES PRACY, TEZY BADAWCZE	27
CZEŚĆ BADAWCZA	29
5. Charakterystyka spoiwa słodu jęczmiennego	29
5.1. <i>Właściwości fizyczne</i>	37
5.1.1. <i>Analiza termogravimetryczna słodu jęczmiennego</i>	40
5.2. <i>Właściwości chemiczne</i>	47
5.2.1. <i>Oznaczanie zawartości skrobi w słodzie jęczmiennym</i>	47
5.2.2. <i>Oznaczanie zawartości białka w słodzie jęczmiennym</i>	48
6. Masy formierskie wiązane spoiwem ze słodu jęczmiennego.....	49
6.1. <i>Ocena mikroskopowa mas formierskich</i>	49
6.2. <i>Wpływ sposobu przygotowania (mieszania, zagęszczania) na właściwości masy formierskiej</i>	53
6.3. <i>Wpływ temperatury utwardzania na właściwości masy formierskiej</i>	66
6.4. <i>Wpływ stosunku wodno-spoiwowego na właściwości masy formierskiej</i>	75
6.5. <i>Wpływ rodzaju osnowy na właściwości masy formierskiej</i>	83
6.6. <i>Wpływ wielkości ziaren osnowy na właściwości masy formierskiej</i>	92
6.7. <i>Wpływ zawartości spoiwa na właściwości masy (wytrzymałość, płynność, przepuszczalność, ścieralność)</i>	97
7. Odlewy doświadczalne	106
7.1. <i>Wpływ masy formierskiej na odlewy z żeliwa</i>	106
7.2. <i>Porównanie własności mas formierskich użytych do wykonania odlewów próbnych z żeliwa</i>	118
7.3. <i>Odlewy żeliwne wykonane w przemyśle</i>	123
8. Podsumowanie	130

9. Wnioski	131
WYKORZYSTANE NORMY	133
LITERATURA	135

SKŁADAM SERDECZNE PODZIĘKOWANIA WSZYSTKIM OSOBOM,
KTÓRE POMOĞY W REALIZACJI TEJ PRACY

WYKAZ SKRÓTÓW I SYMBOLI

MB	– ang. malted barley – sód jęczmienny,
B	– bentonit,
WG	– ang. water glass – szkło wodne;
RSC	– ang. resin coated sand – piasek powleczony żywicą,
TG/DTG	– analiza termograwimetryczna,
SEM	– mikroskop skaningowy,
SMS	– masy samoutwardzalne,
SMSZ	– masy szybkoutwardzalne,
SMT	– masy szybkowiązące,
S^u	– oznaczenie ścieralności w stanie utwardzonym,
W	– oznaczenie zawartości wilgoci,
P	– oznaczenie przepuszczalności,
R_m^u	– oznaczenie wytrzymałości na rozciąganie w stanie utwardzonym,
R_g^u	– oznaczenie wytrzymałości na zginanie w stanie utwardzonym,
P^w	– oznaczenie płynności w stanie wilgotnym,
R_c	– oznaczenie wytrzymałości na ściskanie w stanie utwardzonym,
Ra	– średnie arytmetyczne odchylenie profilu od linii średniej,
Rz	– suma wysokości najwyższego wzniesienia i najgłębszego wgłębienia,
WS	– stosunek wodno-spoiwowy.

STRESZCZENIE

Rozprawa doktorska dotyczy możliwości zastosowania słodu jęczmiennego w technologii materiałów formierskich i rdzeniowych, jako materiału wiążącego. Określony rodzaj słodu jęczmiennego dobrano na podstawie badań wstępnych kilku rodzajów sładów stosowanych w browarnictwie. Analizie poddano pięć różnych sładów jęczmiennych, spośród których wybrano jeden gatunek. Dobór nastąpił na podstawie badań wstępnych własności wytrzymałościowych i technologicznych przygotowanych mas oraz analizy kosztów poszczególnych sładów.

W ramach pracy wykonano analizę TG/DTG wybranego do badań słodu, w której wyznaczono temperatury rozkładu termicznego jego poszczególnych składników w celu określenia ilości związków organicznych wchodzących w skład analizowanego słodu jęczmiennego. Dalej wyznaczono zawartość skrobi i białka w spoiwie, które są odpowiedzialne za wiązanie przygotowywanych mas formierskich. Przeprowadzono badania technologiczne i wytrzymałościowe mas sporządzonych na bazie spoiwa ze słodu jęczmiennego. Badaniom poddano materiał nieutwardzony oraz próbki wzorcowe przeznaczone do badań własności mechanicznych analizowanego materiału. Oznaczono na ich podstawie typowe właściwości mas formierskich z materiałem wiążącym w postaci słodu jęczmiennego. Oceniono wpływ zawartości słodu na płynność, przepuszczalność oraz właściwości wytrzymałościowe i odporność na ścieranie. Na podstawie wyników stwierdzono, że zwiększanie zawartości spoiwa w masie powoduje zwiększenie wytrzymałości oraz odporności na zużycie, w przeciwieństwie do płynności oraz przepuszczalności. Wartością dodaną było porównanie masy ze sładem z innymi masami zawierającymi powszechnie stosowane materiały wiążące. Analizowany materiał poddano także obserwacji na mikroskopie SEM. Przeprowadzono obserwację masy utwardzonej – przed badaniami wytrzymałościowymi i po badaniach (ocenie poddano mostki łączące ziarna osnowy). Zaobserwowano, że spoiwo ze słodu jęczmiennego tworzy gładkie mostki łączące poszczególne ziarna piasku kwarcowego. Gładkie mostki wiążące ze względu na brak tzw. karbów technologicznych są bardziej wytrzymałe od mostków charakteryzujących się chropowatą powierzchnią. W celu określenia zdatności masy do celów odlewniczych wykonano odlewy, które poddano obserwacji wizualnej, mikroskopowej oraz analizie chropowatości na próbkach wzorcowych i profilometrze. Stwierdzono na ich podstawie, że dodatek spoiwa ze słodu jęczmiennego korzystnie wpływa na jakość powierzchni odlewów. Po wykonaniu odlewów odnotowano tendencję do nadmiernego wydzielania się

gazów w trakcie zalewania, zwłaszcza przy większych zawartościach spoiwa w masie, co może powodować powstawanie określonych niezgodności odlewniczych. Zaobserwowano także, że większe ilości słoju jęczmiennego powodowały zwiększenie grubości warstwy masy, która uległa przepaleniu.

ABSTRACT

The dissertation deals with the possible use of barley malt in moulding and core material technology as a binding material. The specific type of barley malt was selected on the basis of preliminary studies of several types of malts used in brewing. Five different barley malts were analysed, from which one grade was selected. The selection was based on preliminary studies of the strength and technological properties of the prepared masses and a cost analysis of the individual malts.

A TG/DTG analysis of the malt selected for the study was carried out, in which the thermal decomposition temperatures of its individual components were determined to determine the amount of organic compounds included in the barley malt analysed. The starch and protein contents of the binder, which are responsible for binding the prepared moulding compounds, were further determined. Technological and strength tests of masses prepared

technological and strength tests of masses prepared on the basis of barley malt binder were carried out. Uncured material and master samples intended for testing the mechanical properties of the analysed material were tested. Typical properties of moulding sands with a binder in the form of barley malt were determined on their basis. The effect of malt content on fluidity, permeability, strength properties and abrasion resistance was evaluated.

and abrasion resistance were evaluated. Based on the results, it was found that increasing the binder content in the mass increased strength and wear resistance,

in contrast to fluidity and permeability. An added value was the comparison of the mass with malt with other masses containing commonly used binder materials. The analysed material was also subjected to observation on an SEM microscope. Observation of the cured mass was carried out - before and after strength tests (bridges connecting the matrix grains were evaluated). It was observed that the barley malt binder forms smooth bridges connecting the individual grains of quartz sand. Smooth bonding bridges, due to the absence of so-called technological notches, are stronger than bridges characterised by a rough surface. In order to

determine the suitability of the sand for casting purposes, castings were made and subjected to visual observation, microscopy and roughness analysis on reference samples and a profilometer. It was concluded from these that the addition of barley malt binder had a favourable effect on the surface quality of the castings. After casting, there was a tendency for excessive gas release during pouring, especially at higher binder contents in the bulk, which could result in certain casting inconsistencies. It was also observed that higher amounts of barley malt caused an increase in the thickness of the mass layer that was burned through.

WPROWADZENIE

Poniższa praca stanowi próbę udzielenia odpowiedzi na pytanie, czy istnieje możliwość zastosowania słoju jęczmiennego, jako samodzielnego spoiwa organicznego w technologii mas formierskich. Praca swój początek bierze w badaniach innych autorów z branży odlewniczej, którzy podjęli próby udzielenia podobnych odpowiedzi, stosując w swoich badaniach inne materiały pochodzenia organicznego [1,2,11,12,3–10].

Przemysł odlewniczy ewoluuje równolegle do ewolucji innych gałęzi przemysłu, starając się nadążyć za zachodzącymi zmianami w procesach produkcji. W następstwie zachodzących zmian poszukiwane są nowe rozwiązania z zakresu: technologii wytwarzania, obniżenia kosztów pracy i produkcji oraz zastosowania nowych materiałów w produkcji. Z kolei w halach produkcyjnych inżynierowie procesu dążą do poprawy jakości gotowych wyrobów przy zachowaniu optymalnych kosztów produkcji [13,14]. Taki model funkcjonowania rzemiosła, a następnie przemysłu utrzymywał się przez całe stulecia. Zmiany nastąpiły dopiero w momencie, w którym ludzkość zdała sobie sprawę, że jej działalność znacząco wpływa na środowisko naturalne. Wraz z rosnącą wiedzą i świadomością społeczeństw o zanieczyszczeniu środowiska, o ograniczonych i kończących się zasobach naturalnych planety, pojawiały się różne koncepcje dotyczące sposobu, w jaki ludzkość powinna gospodarować na Ziemi [15]. Każda branża podchodziła, czy starała się podchodzić do problemu na swój indywidualny sposób. Jedne branże, czy wręcz całe państwa podchodziły do kwestii ochrony środowiska z mniejszym, a inne z większym zaangażowaniem w zależności od panujących stosunków społecznych i gospodarczych. Nierzadko na decyzje podejmowane w kwestiach produkcji, przez ogólnie pojęty przemysł, wpływali politycy, którzy kreowali ówczesną rzeczywistość. W końcu lat 60 XX wieku na fali ruchów społecznych i politycznych (tzw. ruchy kontestacyjne) powstawały ruchy pro środowiskowe, z których z czasem wykształciły się „organizacje i partie zielonych”, powstające głównie w krajach demokratycznych. Ich działania doprowadziły na przestrzeni lat do wzrostu świadomości całych społeczeństw, wprowadzając na stałe do dyskursu politycznego sprawy ochrony środowiska i gospodarowania na planecie Ziemia. W efekcie oddolnego działania organizacji społecznych, ludzi nauki, a także celebrytów oraz wynikających z ich działalności decyzji politycznych, wymusiły na ogólnie rozumianym przemyśle zastosowanie określonych rozwiązań dotyczących funkcjonowania. Działania te doprowadziły także do pojawiania się prac badawczych dotyczących wykorzystania nowych lub niestosowanych wcześniej

materiałów, które rozciągnęły się także na branżę odlewniczą. Ustalono, że „nowe” materiały powinny zastąpić używane dotąd surowce, będące dużym obciążeniem dla środowiska lub powinny zastąpić te surowce, które pochodzą ze źródeł nieodnawialnych.

Jednym z katalizatorów powyższych działań, choć nie pierwszym, była koncepcja *zielonej chemii* - ang. „*Green chemistry*”. Za jej inicjatorów uważa się Paula Anastasa i Johna Warnerena, którzy 1991 roku opublikowali 12 zasad filozofii zielonej chemii [15–18]. W swej koncepcji odnosili się do przemysłu chemicznego, jednak część przedstawionych przez nich wytycznych jest uniwersalna. Dotyczy to zwłaszcza zasady 7, która brzmi:

- „**7. Use renewable feedstocks:** *Use starting materials (also known as feedstocks) that are renewable rather than depletable. The source of renewable feedstocks is often agricultural products or the wastes of other processes; the source of depletable feedstocks is often fossil fuels (petroleum, natural gas, or coal) or mining operations*” [16].

W dosłownym tłumaczeniu zasada mówi o wykorzystaniu materiałów pochodzących ze źródeł odnawialnych, w tym pochodzących z upraw rolnych i odpadów z innych procesów, wszędzie, gdzie jest to możliwe zastępując materiały ze źródeł nieodnawialnych [15].

Kamieniem milowym, wspomnianej polityki ochrony środowiska była konferencja w Rio de Janeiro w 1992 roku. W jej trakcie ustalono i przyjęto wytyczne, w których opisano 27 zasad dotyczących polityki rozwoju i ochrony środowiska, którymi powinny kierować się państwa. Podpisana wtedy *Deklaracja z Rio* rekomendowała tzw. *zrównoważony rozwój*, który powinien zapewnić ochronę środowiska naturalnego uwzględniając rozwój technologiczny.

W Europie prekursorem wprowadzania rozwiązań z zakresu ochrony środowiska była *Europejska Wspólnota Gospodarcza* – obecnie *Unia Europejska*, która wprowadziła systemowe regulacje dotyczące ograniczania i gospodarowania odpadami przemysłowymi i komunalnymi. Początkowo była to dyrektywa 75/442/EWG, która została zastąpiona dyrektywą UE 91/156/EWG [19,20]. Budowanie świadomości o konieczności ochrony środowiska naturalnego najlepiej widać na przykładzie ilości regulacji prawnych, które pojawiały się na przestrzeni lat. W latach 1865-1970 na terenie Europy wprowadzono 20 regulacji prawnych dotyczących ochrony środowiska. W kolejnych dwóch dekadach od 1971 do 1985 pojawiło się 94 regulacji prawnych, a w latach 1986-2014 liczba procedowania regulacji i ustaw wyniosła około 800 dokumentów [21]. Obecnie w Europie obowiązują tzw. pozwolenia zintegrowane dla przemysłu oraz podmiotów, które prowadzą działalność gospodarczą. Pozwolenia zintegrowane obejmują różnorodne emisje do środowiska. Między innymi są to emisje: pyłów i gazów, energii, pola elektromagnetycznego, hałasu, ciepła,

ścieków oraz odpadów. Poza wymienionymi oddziaływaniami, pozwolenia zintegrowane objęły także kwestie dotyczące oszczędności i odpowiedniego gospodarowania w zakresie zasobów i materiałów. Do prawodawstwa Unii Europejskiej pozwolenia zintegrowane zostały wprowadzone w 1996 roku dyrektywą IPPC. W Polsce zostały wprowadzone rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 27 sierpnia 2014 r. w sprawie rodzajów instalacji mogących powodować znaczne zanieczyszczenie poszczególnych elementów przyrodniczych albo środowiska jako całości (Dz.U. z 2014 r., poz. 1169).

Niniejsza praca wpisuje się zatem we wspomniany wyżej trend związany z poszukiwaniem nowych lub niewykorzystywanych dotąd materiałów pochodzących ze źródeł odnawialnych w technologii mas formierskich. Słód jęczmienny jest materiałem organicznym, pochodzącym ze źródeł odnawialnych, ponieważ jego zasoby odnawiane są na drodze uprawy rolnej. W związku z powyższym możliwość zastosowania materiału odnawialnego stoi w zgodzie z polityką zrównoważonego rozwoju, który obecnie jest propagowany przez gremia opinio i prawotwórcze. Dodatkowo słód jęczmienny nie był dotąd stosowany w technologii odlewniczej, co przemawia za poznawczym określeniem jego przydatności w technologii mas formierskich.

W końcowych dekadach XX wieku i początkach XXI wieku pojawiły się prace badawcze, które podejmowały temat możliwości zastąpienia organicznych i nieorganicznych spoiw syntetycznych materiałami pochodzenia roślinnego [5,22,23]. Dotychczas spośród spoiw organicznych odlewnie stosują najczęściej żywice syntetyczne: fenolowo-formaldehadowe, mocznikowo-formaldehadowe, furanowe, furfuryłowe [13]. Ostatnie lata to okres, w którym prowadzone są prace badawcze i wdrożeniowe z zastosowania biopolimerów, skrobi i olejów [24,25]. Spośród wymienionych materiałów zastosowanie w przemyśle znalazły biopolimery. Pozostałe przeanalizowane przez badaczy materiały nie zostały wdrożone do produkcji. Natomiast aktywne działania podjęte na polu badawczym były i są spowodowane nowymi wytycznymi dla branży odlewniczej. Dotyczą one ograniczeń stosowania materiałów: szkodliwych, toksycznych, wywołujących emisję niebezpiecznych gazów, hałasu, drgań, oraz takich materiałów, które nie mogą być ponownie wykorzystane po procesie recyklingu [24,26–34]. Analiza możliwości zastosowania innych materiałów formierskich oparta na przeglądzie literaturowym wskazuje, że surowce, takie jak: kalafonia drzewna, melasa, oleje, dekstryna, skrobia, celuloza, lateks naturalny – mogą znaleźć zastosowanie jako materiały formierskie [29,35–37]. Wymienione materiały mogą stanowić samoistne spoiwo kształtujące właściwości mas formierskich lub stanowić specjalny dodatek, wpływający na wybrane właściwości mas. Ewentualny dobór określonego materiału musi jednak uwzględnić

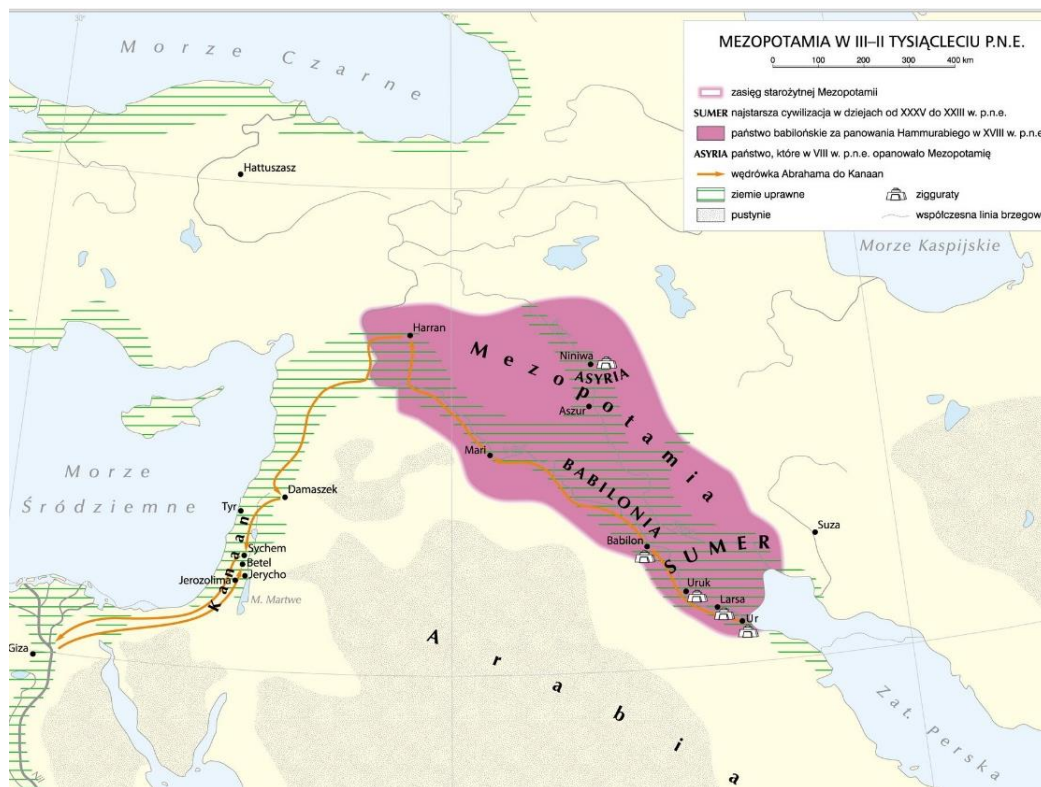
wymagania stawiane przez odlewnię (odbiorcę) oraz musi także sprostać nowym regulacjom dotyczącym ochrony środowiska i przepisów BHP [24,38,39].

Analizowany w pracy sód jęczmienny w porównaniu do innych materiałów organicznych pochodzenia roślinnego, wykazał lepsze lub porównywalne własności mechaniczne. Porównanie takie zostało przedstawione w pracy [40]. Otrzymane wyniki własności wytrzymałościowych wykazały znacząco wytrzymałość, niekiedy wielokrotnie przewyższającą wyniki uzyskane w trakcie analizy innych spoiw pochodzenia roślinnego. Porównywalne były do wyników otrzymanych z zastosowaniem spoiwa w postaci szkła wodnego. Równoległe do wyników wytrzymałości, także oznaczenie przepuszczalności, wykazało najwyższe wartości dla spoiwa ze siodu jęczmiennego w porównaniu z innymi spoiwami pochodzenia naturalnego. Niemożliwe natomiast jest porównanie trwałości sporządzonych mas formierskich z poszczególnych spoiw na bazie omawianych spoiw ze względu na brak danych. Przepuszczalność trwałość będzie porównywalna w przypadku przechowywania mas w zbliżonych warunkach.

CZEŚĆ TEORETYCZNA

1. Wprowadzenie w tematykę

Odlewnictwo stanowi jedną z najstarszych technologii wytwarzania przedmiotów oraz narzędzi stosowanych przez człowieka. Udokumentowane znaleziska archeologiczne wykazują, że pierwsze próby odlewania metali i ich stopów miały miejsce około 6000 lat temu na terenie dzisiejszego Iranu i Syrii, czyli na obszarze tzw. *żyznego półksiężyca* (rys.1.1), na którym obecnie znajdują się takie kraje jak: Egipt, Izrael, Jordania, Liban, Syria, Turcja, Irak i Iran [41–43]. Pierwotnie był to obszar lokalizacji wielkich starożytnych cywilizacji (w kolejności chronologicznej w Mezopotamii powstały cywilizacje: Sumerów, Imperium Akadyjskie, Imperium Asyryjskie, Imperium Babilońskie, Imperium Perskie). Na terenach żyznego półksiężyca na ogół nie brakowało żywności (poza okresami klęsk suszy, powodzi, czy ataku szarańczy), ponieważ w tym pasie ziem produkcja rolna była dobrze rozwinięta, a same cywilizacje górowały rozwojem nad innymi ościennymi ludami. Stąd właśnie w tych kulturach pojawiło się zapotrzebowanie na doskonalsze i trwalsze narzędzia, broń oraz ozdoby, które poza funkcją użytkową pozwalały na wyróżnienie statusu ich posiadacza od pozostałych mieszkańców danego obszaru. Istotną kwestą była także dostępność na wymienionych terenach określonych rud metali. Złoża te pozwoliły na rozwój nowego rzemiosła oraz stanowiły załączek pod rozwijającą się metalurgię i odlewnictwo. Na innych obszarach starożytnego świata, takich jak Egipt, Chiny, Grecja odlewnictwo rozwinęło się w późniejszych okresach, niż to miało miejsce w przypadku pierwszych cywilizacji Mezopotamii [44]. Badający historię ukuli kilka teorii, które miałyby tłumaczyć występujące różnice czasowe, dotyczące powstawania określonych wynalazków. Najbardziej rozpowszechnione są dwie teorie dotyczące pojawienia się i rozwoju różnych technologii i wynalazków na przestrzeni dziejów. Jedna z nich mówi, że poszczególne cywilizacje samodzielnie i równoległe do innych (ale nie koniecznie czasowo) dochodziły do tych samych odkryć. Druga teoria natomiast stawia tezę, w której określona myśl, czy wynalazek rozprzestrzeniały się po świecie na drodze wymiany handlowej, podbojów oraz wymiany myśli.



Rys. 1.1. Obszar żyznego półksiężyca wg. [45]

Od strony technicznej pierwsze próby odlewania wykonywano najprawdopodobniej w gruncie, glinie lub w specjalnie formowanych kamieniach, czyli w materiałach powszechnie dostępnych starożytnym [41]. W kolejnych stuleciach nastąpiło specjalizowanie technik wytopu i wytwarzania form odlewniczych w oparciu o stare i nowe materiały i techniki. W efekcie profesjonalizacja technik wytwarzania przyczyniła się do tego, że w czasach nowożytnych odlewnictwo było już dobrze rozwiniętym rzemiosłem, które pozwalało na wykonywanie coraz doskonalszych odlewów. Dalszy rozwój na przełomie kilku stuleci przyczynił się do tego, że rzemiosło odlewnicze ewoluowało w taki sposób, że uzyskało rangę nauki. Obecnie odlewnictwo wpisuje się w model nowoczesnego przemysłu czerpiącego z najnowszych badań i rozwiązań technicznych.

Rozwój odlewnictwa, jak to zostało przedstawione powyżej, wiązał się bezpośrednio z rozwojem technik wytopu stopów metali, technik wytwarzania form odlewniczych oraz z rozwojem materiałów formierskich.

Współcześnie w technologii mas formierskich stosowane są różne masy formierskie i rdzeniowe. W celu usystematyzowania wiedzy o tych materiałach naukowcy zaproponowali kilka klasyfikacji stosowanych obecnie mas formierskich. Klasyfikacja mas zaproponowana przez J. L. Lewandowskiego zależy od kilku czynników, tzn.: składu, sposobu wiązania lub

konsystencji [24]. Inną klasyfikację zaproponował D. Boenisch, który podzielił masy formierskie na trzy grupy w zależności od zastosowanego materiału wiążącego. Jego klasyfikację uzupełnił P. Jelinek o czwartą grupę, co w efekcie prowadzi do chronologicznego przedstawienia stosowanych w odlewnictwie mas formierskich. Według tej klasyfikacji masy formierskie dzielą się na cztery generacje:

- I. stanowią masy, gdzie materiał wiążący stanowi lepiszcze;
- II. stanowią masy, gdzie materiał wiążący stanowi spoiwo;
- III. stanowią masy, gdzie nie występuje materiał wiążący, a masy są wiązane czynnikami fizycznymi;
- IV. stanowią masy wiązane czynnikami technologicznymi [27,46,47].

Zgodnie z przedstawioną klasyfikacją masa formierska ze spoiwem ze słodu jęczmiennego należy do IV generacji mas formierskich.

2. Materiały wiążące stosowane w odlewnictwie

Osnowa piaskowa (bez żadnych dodatków) posiada nikłe właściwości wiążące nawet po jej nawilżeniu. Fakt ten uniemożliwia wykonanie formy odlewniczej o skomplikowanych kształtach wyłącznie z osnowy piaskowej, nie wspominając o jej wypełnieniu ciekłym stopem bez możliwości uszkodzenia wnętrza formy. Dlatego w praktyce istnieje konieczność stosowania materiału, który umożliwi powiązanie, połączenie ze sobą poszczególnych ziaren osnowy oraz umożliwi nadanie masie formierskiej odpowiedniej wytrzymałości. Niestety dodatek materiału wiążącego z reguły negatywnie wpływa na określone właściwości technologiczne masy. W konsekwencji zastosowania materiałów wiążących najczęściej następuje pogorszenie: przepuszczalności, ogniotrwałości, wybijałości, a także mogą one być przyczyną pojawiania się lub zwiększenia gazotwórczości. Stąd pojawiło się założenie, że masa formierska powinna zawierać jak najmniejszą ilość materiałów wiążących, jak jest to tylko możliwe [24]. John Campbell powyższe zagadnienie opisał w następujący sposób:

„A perfect binder would have low viscosity so that the aggregate mix had good fluidity, and in its cured form was strong, so that little addition was needed, retaining the void content of the aggregate to maximize permeability. It should also react minimally with the melt” [48].

Sformułował on tym samym definicję doskonałego spoiwa, które w dosłownym tłumaczeniu (tłumaczenie własne) brzmi:

„Doskonałe spoiwo powinno posiadać niską lepkość, aby mieszanina (w domyśle masa formierska) posiadała dobrą płynność, tak, żeby po utwardzeniu formy były mocne oraz żeby stosowano (do ich wytworzenia) jak najmniejsze ilości spoiwa, po to, aby zachować maksymalną przepuszczalność. Spoiwo powinno także minimalnie reagować ze stopionym stopem”.

Materiały wiążące stosowane w odlewnictwie zostały podzielone na dwie, czasami na trzy główne grupy:

- *lepiszcze i gliny formierskie* (bywa, że oba przedstawione materiały stanowią osobne grupy),
- *spoiwa* [24,46,49].

Lepiszczce stanowi naturalny materiał wiążący. Stanowi ono składnik piasków 5K-7K (2%÷35%) - tabela 2.1. Ziarna lepiszcza mają kształt blaszkowaty, o rozmiarach poniżej 0,02mm. Za właściwości wiążące lepiszcza odpowiadają materiały mineralne, ilaste z grupy kaolinitu.

Natomiast *gliny formierskie* stanowią przerobioną w określony sposób kopalinę, która charakteryzuje się wymaganą zawartością lepiszcza w swoim składzie, którą określono na ponad 50%. Z technologicznego punktu widzenia im więcej lepiszcza w glinie, a także więcej minerałów ilastych w samym lepiszczu, tym glina posiada lepsze właściwości wiążące. Gliny dzielone są na dwie główne grupy:

- *kaolinitową*,
- *bentonitową* [50].

Tab. 2.1. Podział piasków formierskich według zawartości lepiszcza (PN-85/H-11001)

Grupa	Gatunek	Zawartość lepiszcza w %	Przynależność
I	1K	0,2	Piaski kwarcowe
II	2K	0,2 ÷ 0,5	
III	3K	0,5 ÷ 1,0	
IV	4K	1,0 ÷ 2,0	
	5K	2,0 ÷ 8,0	Piaski naturalne
	6K	8,01 ÷ 15,0	
	7K	15,01 ÷ 35,0	

Drugą (ewentualnie trzecią) grupę materiałów wiążących, stanowią *spoiwa*. Do tej grupy zaliczane są pozostałe materiały, za pomocą których następuje wiązanie ziaren osnowy. Podział tej grupy może przebiegać według różnych kryteriów. Najczęstsze kryterium podziału stanowi charakter chemiczny materiałów. Spoiwa, w takim przypadku, dzielone są na organiczne, nieorganiczne oraz na organiczno-nieorganiczne [24,48]. Inne kryteria to konsystencja spoiwa, czyli podział na stałe lub ciekłe. Kolejne kryteria to: sposób, temperatura oraz zdolność wiązania spoiwa [24].

Spośród spoiw organicznych wyróżnia się żywice syntetyczne (fenolowo-formaldehadowe, mocznikowo-formaldehadowe, furanowe, furfurylowe), biopolimery, skrobie, oleje. Do grupy spoiw nieorganicznych należą cementy, uwodnione krzemiany, krzemionka koloidalna, sole, gips, fosforany [24,25,51–53]. Z uwagi na tematykę niniejszej pracy związaną z alternatywnym materiałem wiążącym z grupy spoiw organicznych, spoiwa nieorganiczne nie będą szerzej opisywane.

Analizowane w pracy spoiwo - sód jęczmienny, zaliczany jest do spoiw organicznych, a dokładnie został sklasyfikowany do podgrupy materiałów wiążących, zawierających skrobię. Wymienione powyżej kryterium oceny jakości spoiwa pod względem jego zdolności do

wiązania osnowy masy formierskiej, polega na przeliczeniu wartości średniej wytrzymałości na rozciąganie w stanie utwardzonym R_m^u na 1% użytego spoiwa. Skrobia została sklasyfikowana w oparciu o tę metodę jako spoiwo klasy trzeciej [24]. Przeprowadzone badania własne potwierdziły, że sód jęczmienny, tak jak skrobia, stanowi spoiwo klasy trzeciej [40].

W grupie spoiw organicznych stosowanych w technologii mas formierskich, żywice stanowią dużą grupę materiałów wiążących. Poza wyżej wymienionymi, które są powszechnie stosowane w technologii mas formierskich, zastosowanie znalazły także inne żywice: melaninowo-formaldehadowe, krezolowe, kumaronowe, epoksydowe, akrylowe, polistyren, poli(alkohol winylowy), polisiloksany. Część z wymienionych materiałów znajduje się na etapie badań, inne znalazły ograniczone zastosowanie.

Żywice *fenylo-formaldehadowe* to żywice syntetyczne otrzymywane na drodze polikondensacji fenolu C_6H_5OH i jego homoloami (krezole, ksylenole) z wodnymi roztworami formaldehydu $HCHO$ (aldehyd mrówkowy, zwany potocznie formaliną) [54–56]. Proces wytwarzania omawianej żywicy to proces mający trzy etapy. W zależności od zastosowanego katalizatora proces polikondensacji może być prowadzony w środowisku kwaśnym lub alkalicznym (zasadowym). W prowadzonym procesie istotny jest także stosunek fenolu do formaldehydu. Nadmiar formaldehydu oraz środowisko alkaliczne prowadzą do powstania *rezoli*, natomiast w środowisku kwaśnym i niedomiarze formaldehydu otrzymywane są *nowolaki*. Rezole są termoutwardzalne, czyli sieciują przez ogrzewanie z kwaśnymi katalizatorami. Utwardzaczami mogą być kwasy sulfonowe w przypadku mas samoutwardzalnych (SMS). Dla mas szybkooutwardzalnych (SMSZ - proces cold box) utwardzacz stanowią aminy. Natomiast w przypadku mas szybkowiązących (SMT – proces hot box), utwardzenie następuje w wyniku podgrzania oraz aplikacji utwardzacza wieloskładnikowego zawierającego: chlorek glinu, mocznik techniczny, glicerynę, wodę. Z kolei nowolaki są żywicami termoplastycznymi, które sieciują przez ogrzewanie z urotropiną. Urotropina stanowi utwardzacz, bez którego nowolaki nie sieciują, pomimo podgrzewania. Dopiero dodatek urotropiny oraz podgrzewanie umożliwiają sieciowanie żywicy. Nieodwracalne utwardzanie następuje w temperaturze 150-180°C. Żywicę nowolakową stosuje się do formowania skorupowego metodą C (Croning) oraz D (Dietert). Rezole posiadają konsystencję ciała stałego o zabarwieniu od jasno do ciemnobrązowego. Nowolaki są ciałami stałymi lub ciekłymi, a ich zabarwienie zależy od zastosowanego katalizatora i może być żółte lub czerwone [16,52,57–59].

Żywice *mocznikowo-formaldehydowe* otrzymywane są na drodze polikondensacji mocznika H_2NCONH_2 z formaldehydem HCHO (CH_2O) - aldehydem mrówkowym w środowisku:

- alkalicznym – powstaje monometylolomocznik
- obojętnym – powstają monometylolomocznik i dimetylolomocznik;
- kwasowym – powstaje polimetylenomocznik nie stosowany w odlewnictwie.

Utwardzanie spoiw może być realizowane na kilka sposobów. W przypadku mas wolno wiążących (SMW) - w podwyższonej temperaturze; mas szybko wiążących (SMT) - w podwyższonej temperaturze oraz w obecności utwardzacza; a w przypadku mas samoutwardzalnych (SMS) - w temperaturze otoczenia i w obecności utwardzacza. Utwardzaczami dla procesu SMS są: kwas ortofosforowy(V), kwasy sulfonowe. Z kolei dla procesu SMT wykorzystuje się utwardzacze złożone, w których skład wchodzi: chlorek glinu, chlorek sodu, azotan(V) amonu, glikol etylowy, mocznik i inne. W praktyce przemysłowej najczęściej używanymi żywicami są żywice mocznikowo-formaldehydowo-furfurylowe lub mocznikowo-formaldehydowe modyfikowane alkoholem furfurylowym (SMS i SMT – hot box, Thermoschock), czy też żywice kombinowane: fenylowo-furfurylowo-mocznikowe (hot box), mocznikowo-melaminowe (Thermoschock), fenylowo-mocznikowe (hot box), fenylowo-mocznikowe modyfikowane alkoholem furfurylowym (hot box) [24,60–62].

Żywice *furfurylowe (furanowe)* otrzymywane są na drodze polikondensacji aldehydu furfurylowego $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$ CHO różnymi związkami, np. polikondensacji aldehydu furfurylowego z fenolem lub ketonami, bądź też w wyniku polikondensacji aldehydu furfurylowego z formaldehydem, mocznikiem, fenolem lub jeszcze innymi związkami. Żywice furfurylowe sieciują pod wpływem ogrzewania lub dodatku innych czynników chemicznych. W przypadku mas samoutwardzalnych (SMS) utwardzacz stanowi kwas ortofosforowy(V) lub kwasy sulfonowe. Dla mas szybko utwardzalnych (SMSZ) zastosowanie znalazł dwutlenek siarki SO_2 . Z kolei w przypadku mas szybko wiążących (SMT) stosowane są utwardzacze wieloskładnikowe [24,63–65].

Żywice *poliestrowe (poliestry)* i *izocjany* powstają w wyniku procesu polikondensacji. Rozróżnia się żywice poliestrowe nasycone i nienasycone. W przypadku poliestrów nienasyconych, stosowanych w technologii mas formierskich, wytwarzane są one z kwasów (nienasyconych) dikarboksylowych z glikolami (bezwodnik maleinowy, glikol propylenowy/etylenowy) oraz można je także otrzymać w reakcji polimeryzacji rodnikowej (estrów allilowych kwasów polikarboksylowych). Cechą charakterystyczną żywic stanowi sieciowanie w temperaturze otoczenia. Żywice poliestrowe stosowane są w procesie cold box.

W celu utwardzenia masy przedmuchiwane są mieszaniną powietrza i trietyloaminy [24,66]. Żywice poliestrowe są także utwardzane grupami izocjanianianów przy udziale przyśpieszacza. W efekcie powstaje spoiwo uretanowe (poliuretan) [24,67,68].

Kalafonia należy do grupy żywic naturalnych. Powstaje z żywicy drzew iglastych po oddestylowaniu z nich terpentyny. Chemicznie składa się z kwasu abietynowego i jego izomerów. Może być koloru żółtego lub brunatnego. Kalafonia jako samoistne spoiwo wiąże poprzez krystalizację, ale może być także utwardzana w podwyższonej temperaturze, gdy stanowi składnik kombinowanych olejów formierskich. Obecnie masy wiązane kalafonią są stosowane bardzo sporadycznie [24,69].

Ług posiarzynowy powstaje jako produkt odpadowy podczas produkcji celulozy metodą siarczynową. Powstały tzw. wywar ługu posiarzynowego zawiera w swoim składzie: sulfaligninę, różne rodzaje cukrów, aceton, dwutlenek siarki, sole mineralne oraz inne substancje. Ług posiarzynowy wiąże poprzez odwodnienie w podwyższonej temperaturze 180-200°C lub w temperaturze otoczenia z utwardzaczem w postaci tlenku chromu(VI) CrO₃ – masy SMS i CMS. Stanowi także dodatek do mas klasycznych zmniejszający ich osypliwłość oraz stanowi główny składnik powłok wzmacniających dla wymienionych mas. Ług posiarzynowy sklasyfikowany został jako spoiwo klasy III [24].

Melasa powstaje jako produkt uboczny podczas produkcji cukru, gdy materiałem wyjściowym jest trzcina lub buraki cukrowe. Melasa powstaje w trakcie wirowania tzw. cukrzycy ostatniego zrzutu. Jej konsystencja to 80% suchej masy, reszta to ciecz. W składzie melasy znajdują się zarówno cukry (sacharoza) oraz niecukry (aminokwasy, kwasy organiczne, rafinoza, związki mineralne). Melasa wiąże poprzez odwodnienie w podwyższonej temperaturze. W technologii mas formierskich stosowana temperatura suszenia oscyluje pomiędzy 150-175°C. Obecnie melasa wykorzystywana jest jako dodatek do mas klasycznych przy odlewaniu staliwa oraz do mas z cementem. Stanowi także dodatek do powłok ochronnych. Melasa została sklasyfikowana jako spoiwo klasy III [24,70].

Oleje (nie syntetyczne) pozyskiwane są najczęściej z nasion roślin poprzez wytlaczanie lub ekstrahowanie. W odlewnictwie zastosowanie znalazł *olej lniany* oraz *pokost*, czyli zagęszczony olej lniany wzbogacony głównie terpentyną i innymi substancjami, które dobierane są w zależności od przeznaczenia pokostu. Olej lniany znalazł zastosowanie jako spoiwo w technologii sypkich mas wolnowiązujących (SMW). Utwardzanie spoiwa w technologii SMW odbywa się zazwyczaj w podwyższonej temperaturze. W przypadku mas samoutwardzalnych (SMS) utwardzanie odbywa się w temperaturze otoczenia w obecności

inicjatorów oraz przyspieszaczy utwardzania. Olej lniany został sklasyfikowany do I klasy spoiw [24,71].

Skrobia to materiał pochodzenia roślinnego. W technologii odlewniczej znalazła zastosowanie jako *krochmal* $C_6H_{10}O_5$. Utwardzanie krochmalu odbywa się poprzez odwodnienie w podwyższonej temperaturze 160-180°C. Krochmal dodawany jest do mas rdzeniowych w celu zwiększenia wytrzymałości przed utwardzeniem masy. Krochmal stanowi spoiwo II lub III klasy w zależności od źródła pochodzenia skrobi i jej składu chemicznego [1,24].

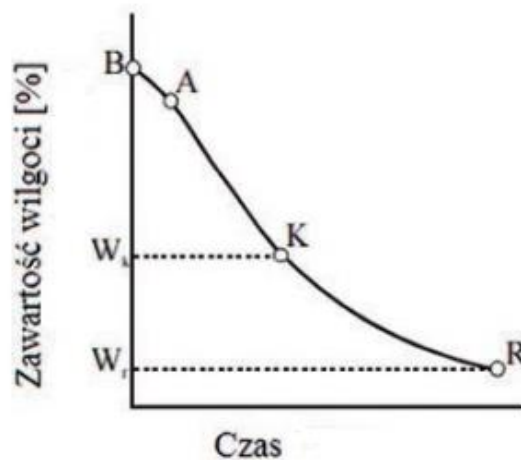
Dekstryna należy do grupy skrobi. Określone dekstryny powstają w wyniku hydrolizy skrobi oraz także podczas obróbki termicznej skrobi z udziałem lub bez udziału kwasu azotowego(V) HNO_3 , chlorowodoru HCl lub ich mieszaniny. W technologii mas formierskich, zastosowanie znalazła dekstryna (żółta). Cechą charakterystyczną dekstryny żółtej jest jej całkowita rozpuszczalność w wodzie. Natomiast nie „przetworzona” skrobia jest z reguły bardzo słabo rozpuszczalna w wodzie zimnej [72]. Z kolei w gorącej wodzie skrobia ulega rozpuszczeniu tworząc tzw. *kleik skrobiowy* (proces określany jest mianem kleikowania). W technologii mas formierskich dekstryna żółta wprowadzona do mas poprawia wytrzymałość form, zagęszczalność przygotowanych mas, a także zapobiega obsychaniu powierzchni zewnętrznej form [1,24].

Inne materiały pochodzenia naturalnego na bazie skrobi będące w fazie prac badawczych lub już zastosowane w technologii mas formierskich to: *ryż, maniok, ziemniaki, kukurydza, pochrzan, tapioka* [1,6,8,10]. Wymienione materiały znalazły zastosowanie jako samodzielne spoiwo lub dodatek do innych materiałów wiążących.

3. Masy formierskie w stanie wysuszonym

Masy formierskie w stanie wysuszonym to masy, których suszenie, wiązanie odbywa się w podwyższonej temperaturze poprzez zjawisko dehydratacji. Proces dehydratacji polega na eliminacji wody z materiału do otoczenia na drodze dyfuzji. Proces suszenia materiałów porowatych i higroskopijnych można podzielić na dwa okresy, co przedstawia rysunek 3.1. Podczas pierwszego okresu suszenia (odcinek A-K - rys. 3.1) następuje odparowanie wilgoci z powierzchni materiału, poprzez parowanie. Ta część procesu charakteryzuje się stałą prędkością suszenia, jednakże szybkość całego procesu suszenia uwarunkowana jest szybkością dyfuzji pary wodnej w warstwie powietrza. Za koniec pierwszego okresu suszenia uważany jest moment, w którym cała wilgość z powierzchni materiału ulegnie odparowaniu. Natomiast drugi okres suszenia „rozpoczyna się”, gdy następuje odparowywanie wilgoci z wewnętrznych warstw materiału w kierunku jego zewnętrznych warstw (czyli tzw. dyfuzja wewnętrzna) by docelowo odparować z powierzchni zewnętrznej do otoczenia. Drugi okres (odcinek K-R - rys. 3.1) charakteryzuje się malejącą prędkością suszenia, a na szybkość odparowywania w tym okresie wpływa m.in. struktura suszonego materiału oraz jego gabaryty [73–77].

Warunek konieczny dla rozpoczęcia procesu suszenia/dehydratacji stanowi zaistnienie różnicy ciśnień cząstkowych pary wodnej pomiędzy powierzchnią suszonego materiału i otaczającym go powietrzem. Oznacza to, że ciśnienie pary wodnej nad powierzchnią materiału musi być wyższe od ciśnienia cząstkowego w gazie otaczającym materiał [73].



Rysunek 3.1. Krzywa suszenia ciała stałego [76]

W technologii mas formierskich stosowane są spoiwa, które wiążą/są utwardzane w podwyższonej temperaturze na skutek dehydratacji. Najliczniej reprezentowane w tym zestawieniu są spoiwa organiczne. Przykłady różnych mas, które wiążą poprzez dehydratację to [24]:

- masy z kalafonią (oleje) - mogą być utwardzane w podwyższonej temperaturze, gdy kalafonia stanowi składnik kombinowanych olejów formierskich;
- masy z ługiem posiarczynowym - wiążą poprzez odwodnienie w podwyższonej temperaturze (180-200°C);
- masy z melasą - wiążą poprzez odwodnienie w podwyższonej temperaturze (150-175°C);
- masy ze skrobią – wiążą poprzez odwodnienie w podwyższonej temperaturze (160-180°C);
- masy gipsowe – twardnieją w podwyższonej temperaturze na skutek utraty wody (120-130°C).

W technologii mas formierskich wykorzystywane są także masy, które są utwardzane w podwyższonej temperaturze, ale proces ich wiązania nie odbywa się na zasadzie dehydratacji. Podwyższona temperatura najczęściej w takim przypadku stanowi katalizator, który aktywuje inny czynnik odpowiadający za utwardzanie określonej masy.

Analizowany w pracy sóló jęczmienny stanowi potencjalny materiał wiążący, który podczas badań był utwardzany/suszony w podwyższonej temperaturze. W eksperymencie zastosowano kilka wartości temperatury suszenia, a zakres temperatury w tych oznaczeniach oscylował pomiędzy 130-210°C.

4. Ocena jakości odlewów doświadczalnych

W praktyce inżynierskiej gotowe półwyroby i wyroby poddawane są określonej kontroli i ocenie. Może być to ocena wizualna, organoleptyczna (lub obie metody stosowane łącznie) nie wymagające posiadania wyspecjalizowanego wyposażenia, bądź też kontrola, która wymaga zastosowania specjalistycznych maszyn i urządzeń pomiarowych. W branży odlewniczej wykonuje się szereg badań mających poddać ocenie określone własności otrzymanych odlewów. Wybór określonych metod uzależniony jest od rodzaju stopu odlewniczego, grubości ścianki odlewu, konstrukcji odlewu, zastosowanej technologii wykonania, rodzaju formy odlewniczej oraz od indywidualnego życzenia zamawiającego odlewy [78,79].

Wspomniana konieczność kontroli i oceny produktów przemysłowych, w tym odlewniczych, spowodowała powstanie podziału metod badawczych na metody: *nieniszczące* i *niszczące*. Badaniami nieniszczącymi są takie, które nie powodują zmiany spójności i własności materiału, z którego powstał wyrób. Natomiast badania niszczące są badaniami ingerującymi w spójność, kształt i własności gotowego wyrobu.

W badaniach nieniszczących NDT (ang. Non-Destructive Testing) wyróżnia się:

1. *metody powierzchniowe* – ujawniające wady na powierzchni wyrobu;
2. *metody objętościowe* - wykrywające wady wewnętrzne (w objętości materiału).

Ad. 1. Do badań powierzchniowych zaliczane są [79–81]:

- badania wizualne VT (ang. Visual Testing) - wg. PN-EN 13018:2016-04 Badania nieniszczące. Badania wizualne. Zasady ogólne, PN-EN 1370:2012 Odlewnictwo. Badanie chropowatości powierzchni za pomocą wzorców wzrokowo-dotykowych, PN-EN ISO 9712:2012 Badania nieniszczące. Kwalifikacja i certyfikacja personelu badań nieniszczących;
- badania magnetyczno-proszkowe MT (ang. Magnetic Particle Testing) – odnoszą się tylko do materiałów dia i paramagnetycznych;
- badania penetracyjne PT (ang. Penetrant Testing).

Ad. 2. Z kolei do badań objętościowych zaliczane są [81,82]:

- badania prądami wirowymi ET (ang. Eddy-current Testing) - stosowane tylko do materiałów przewodzących prąd elektryczny;
- badania ultradźwiękowe UT (ang. Ultrasonic Testing);
- badania radiograficzne RT (ang. Radiographic Testing);

- badania szczelności LT (ang. Liquid penetrant Testing) - realizowane metodami:
 - ✓ próżniowymi,
 - ✓ ciśnieniowymi.

Pośród badań nieniszczących NDT nie wymienia się badania chropowatości za pomocą specjalistycznych profilometrów, choć ze względu na mały współczynnik oddziaływania na powierzchnię analizowanego obiektu, to oznaczenie kwalifikuje się do metod nieniszczących. Oznacza to, że dane badanie może zostać wykonane w zależności od potrzeby.

Natomiast do badań niszczących (DT – ang. Destructive Testing) zaliczane są [79,83,84]:

- statyczna próba rozciągania - wg. PN-EN ISO 6892-1:2020-05 Metale. Próba rozciągania. Część 1: Metoda badania w temperaturze pokojowej;
- próba udarności (KCU lub KCV) - wg. PN-EN ISO 148-1:2017-02 Metale - Próba udarności sposobem Charpy'ego - Część 1: Metoda badania;
- próby twardości – realizowanymi metodami:
 - ✓ Brinella – wg. , PN-EN ISO 6506-1:2014-12 Metale - Pomiar twardości sposobem Brinella - Część 1: Metoda badania,
 - ✓ Rockwella – wg. PN-EN ISO 6508-1:2016-10 Metale - Pomiar twardości sposobem Rockwella - Część 1: Metoda badania,
 - ✓ Vickersa – wg. PN-EN ISO 6507-1:2018-05 Metale - Pomiar twardości sposobem Vickersa - Część 1: Metoda badania;
- obserwacja mikroskopowa struktury metalograficznej za pomocą mikroskopów:
 - ✓ optycznego,
 - ✓ skaningowego;
- analiza składu chemicznego stopów metodą spektrometryczną.

Wymienione metody nie wyczerpują wszystkich stosowanych oraz znanych metod kontroli i oceny wyrobów. Należą natomiast do najpowszechniej stosowanych metod w technologii: odlewniczej, spawalniczej i przeróbce plastycznej.

W przypadku badań naukowych istotną kwestię stanowi odpowiedź na pytanie, którą lub które z wyżej wymienionych metod badawczych można lub wręcz powinno zastosować się do oceny odlewów doświadczalnych. W przemyśle dobór metod uwarunkowany jest normami branżowymi, praktyką inżynierską oraz umowami pomiędzy umawiającymi się stronami (zamawiający, wytwórca). Natomiast w pracach badawczych wybór uzależniony bywa od wyposażenia laboratorium, posiadanych środków materiałowych oraz od zapotrzebowania na konkretne, interesujące badaczy dane.

Na potrzeby eksperymentu wykonano szereg odlewów w warunkach laboratoryjnych, jak i przemysłowych. Część z nich wykonano tylko do weryfikacji tezy pracy, kolejne w celu porównania odlewów wykonanych w masie ze spoiwem ze słodu jęczmiennego, z odlewami wykonanymi w innych, wybranych masach formierskich stosowanych w przemyśle. Wszystkie odlewy zostały wykonane w formach jednorazowych metodami formowania ręcznego. Do eksperymentu sporządzono masy na bazie lepiszcza bentonitowego oraz spoiw: ze szkła wodnego, żywicy nowolakowej oraz analizowanego w pracy słodu jęczmiennego.

Otrzymane w eksperymencie odlewy doświadczalne zostały poddane następującej ocenie:

- wizualnej - w celu zaobserwowania powstania ewentualnych niezgodności odlewniczych;
- chropowatości powierzchni metodą organoleptyczną z użyciem wzorców chropowatości - w celu określenia wyglądu stanu powierzchni surowego odlewu pod kątem konieczności ewentualnego stosowania obróbki skrawaniem [43];
- chropowatości powierzchni z zastosowaniem specjalistycznego profilomierza (cel jak wyżej);
- analizie składu chemicznego stopów metodą spektrometryczną.

CEL I ZAKRES PRACY, TEZY BADAWCZE

Przedstawiony w niniejszej pracy przegląd literaturowy potwierdza, że ostatnie lata to czas, w którym były i w dalszym ciągu prowadzone są badania nad zastosowaniem materiałów pochodzenia organicznego w technologii mas formierskich. Rozpatrując cel przeprowadzonych badań, można wyróżnić dwa główne nurty. Badacze pierwszego nurtu skupili swoje wysiłki na tym, aby zastąpić importowane materiały formierskie organicznymi materiałami pochodzącymi z ich rodzimych krajów [7,11,12,85]. Zdecydowana większość badaczy tego nurtu wywodziła się z krajów rozwijających się, czyli będących na tzw. dorobku. Dla gospodarek takich krajów możliwość zaaplikowania surowców rodzimych była i jest atrakcyjna, gdyż stwarza szansę na pobudzenie miejscowej gospodarki, zmniejszenie kosztów produkcji, wzrost konkurencyjności. Z kolei naukowcy reprezentujący drugi nurt podjęli badania w oparciu o wytyczne prawne, które zostały narzucone na przemysł. Genezy tych regulacji należy szukać w rozwiązaniach systemowych, czyli w decyzjach politycznych, ekonomicznych opartych na ogólnoświatowych planach związanych z ochroną środowiska i zaleceniami związanymi ze zrównoważonym rozwojem [1,86,87].

Zaproponowany w pracy materiał wiążący został użyty jako samodzielne spoiwo mas formierskich, czyli odwrotnie niż miało to miejsce w większości cytowanych prac badawczych, gdzie analizowane spoiwa występowały wspólnie z innymi materiałami formierskimi. Utwardzanie/suszenie zastosowanego spoiwa przeprowadzono metodami nagrzewania konwencjonalnego.

W oparciu o stan wiedzy sformułowano następującą tezę rozprawy:

Słód jęczmienny można zastosować jako samodzielne spoiwo w technologii mas formierskich dla osnowy piaskowej. Samodzielne spoiwo w rozumieniu jednoskładnikowego materiału wiążącego z zastrzeżeniem, że spoiwo ze słodu jęczmiennego wymaga zastosowania wody jako rozpuszczalnika dla skrobi zawartej w słodzie.

Za cel główny pracy doktorskiej postawiono określenie wpływu zawartości spoiwa na podstawowe właściwości sporządzanych mas formierskich.

Natomiast pozostałymi celami pracy było:

- określenie zawartości skrobi i białka, czyli podstawowych składników, z których składa się analizowany słód metodami chemicznymi i fizycznymi;
- określenie rodzaju powstających połączeń jakie tworzy spoiwo ze słodu jęczmiennego z osnową piaskową;

- określenie optymalnej ilości spoiwa w masie formierskiej aby otrzymać właściwości technologiczne zbliżone do właściwości mas wykorzystywanych w przemyśle;
- określenie sposobu sporządzania mas formierskich ze słodu jęczmiennego;
- określenie metod zagęszczania masy formierskiej na bazie spoiwa ze słodu jęczmiennego;
- wykonanie form, a następnie odlewów w tych formach;
- ocena wykonanych odlewów oraz materiału formierskiego po procesie zalewania.

CZEŚĆ BADAWCZA

5. Charakterystyka słoja słodu jęczmiennego

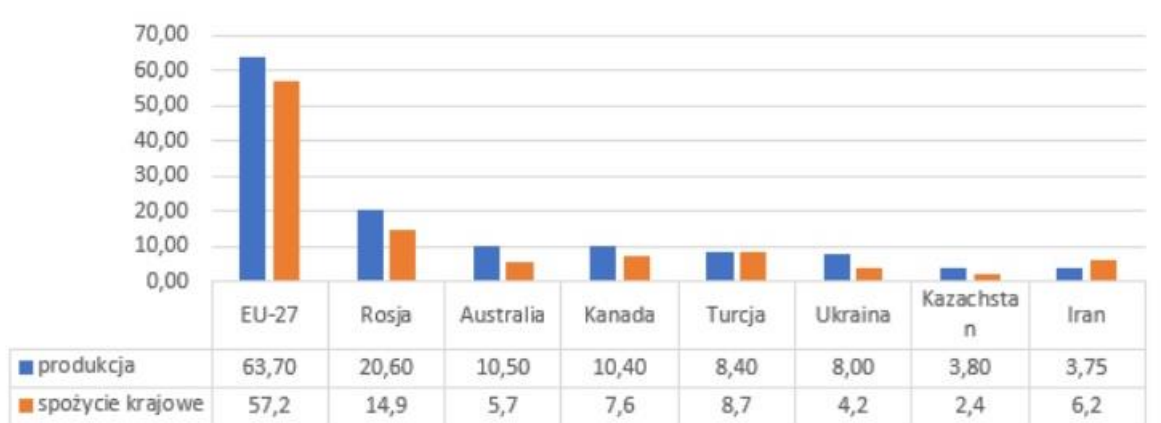
Słód jęczmienny stanowi produkt wytwarzany/pozyskiwany z nasion jęczmienia. *Jęczmień zwyczajny* należy do rodziny traw, które występują w strefie klimatu umiarkowanego półkuli północnej – rysunek 5.1 [88,89]. Stanowi jedno z najstarszych zbóż znanych i uprawianych przez człowieka [90–93], choć znajomość tego faktu nie zakorzeniła się powszechnie w świadomości ludzkiej (wyjątek stanowi północna Afryka i Bliski Wschód). Powodem tej niskiej świadomości jest praktyczny brak od wielu lat występowania na rynku wypieków pochodzących tylko i wyłącznie z mąki jęczmiennej [94]. Dzieje się tak, ponieważ pieczywo jęczmienne jest mączyste oraz wagowo ciężkie, za sprawą zawartości niewielkiej ilości glutenu [95]. Stąd mąka jęczmienna oraz słód jęczmienny stanowią z reguły dodatek dla innych wypieków. W takim wypadku ich zadanie polega przede wszystkim na zwiększeniu aktywności enzymatycznej, urozmaiceniu smaku oraz zwiększeniu wartości odżywczych innych wypieków, gdyż mąka jęczmienna zawiera więcej składników odżywczych niż pszena. Przede wszystkim zawiera błonnik, fosfor, magnez, mangan, miedź, potas, selen oraz witaminy z grupy B (B1, B3 i B9), witaminę E, niewielkie ilości D oraz karoten [94,96].



Rysunek 5.1. Kłosy jęczmienia [97]

Według danych z ostatnich lat jęczmień stanowi czwarte w kolejności zboże uprawiane na świecie [88,98,99]. Polska znajduje się na 14 miejscu producentów jęczmienia, natomiast kraje europejskie (łącznie) produkują 2/3 światowej produkcji – tabela 5.1 [100]. W Polsce aktualnie (dane za rok 2021) zarejestrowane przez COBORU - Centralny Ośrodek Badania Odmian Roślin Uprawnych w Słupi, były 92 odmiany jęczmienia jarego. Gros stanowią odmiany pastewne - 65, a tylko 27 należy do odmian browarnych. Jęczmienia ozimego zarejestrowanych jest 41 gatunków, w tym 40 pastewnych i jeden browarny [101]. Podobna analogia występuje na całym świecie, w związku z tym większa część produkcji jęczmienia (traktowana jako całość) przeznaczana jest na pasze dla zwierząt - głównie dla bydła, trzody chlewnej, koni, owiec, kur [88,93]. Gatunki pastewne jęczmienia powinny charakteryzować się możliwie największą zawartością białka (wartość odżywcza) [102–105]. W Polsce wymagania jakościowe określa norma PN-75-R-64766 „Pasze. Otręby zbożowe”. Natomiast zawartość białka w odmianach browarnych nie powinna przekraczać 11,5%, a najlepiej żeby oscylowała pomiędzy 9,5-11,5% [106–108]. Wyjątkiem są piwa pszeniczne: Hefeweizen, witbier, weissbier, grodziskie, Berliner weisse, wheatwine, , w których zawartość białka w ziarnie może być i bywa większa [109].

Tabela 5.1. Prognoza produkcji i spożycia krajowego jęczmienia w sezonie 2020/2021 (mln ton) - wg. USDA (Amerykański Departament Rolnictwa) [110]



Jęczmień zwyczajny występuje w dwóch formach: *ozimej i jarej*. Z obu odmian pozyskuje się jęczmień paszowy i spożywczy, w tym browarny [101]. Odmiany ozime dają większe plony, muszą jednak zostać wysiane w odpowiednim czasie (druga połowa września), żeby rośliny zdążyły wytworzyć odpowiednią liczbę źdźbeł kłosonośnych przed nastaniem mrozów [102].

Podział jęczmienia zwyczajnego na odmiany, charakteryzuje liczba płodnych kłosów na pięterku. Występują odmiany sześciorzędowe i dwurzędowe. Odmiany dwurzędowe mają płodny tylko środkowy kłos po obu stronach osadki. Z kolei u odmian wielorzędowych na jednym pięterku kłosa po obu stronach osadki, płodne są wszystkie kłoski.

Chemicznie ziarno jęczmienia składa się z:

- skrobi - 54-64%,
- wody - 13-18%,
- związków azotowych - 9-13%,
- hemiceluloz - 8-12%,
- celulozy - 3,5-7%,
- kwasów tłuszczowych - 2-3%,
- związków mineralnych - 2-3%,
- sacharozy - 1,8%,
- glukozy i fruktozy - 0,3-0,4% [93,102,111].

Podsumowując, głównymi produktami otrzymywanymi z jęczmienia są:

- ✓ pasze dla zwierząt,
- ✓ słód jęczmienny,
- ✓ kasze, takie jak: pęczak (zwykły i obtaczany), kasza łamana i perłowa (drobna, średnia i gruba),
- ✓ płatki i otręby,
- ✓ mąka [93,111,112].

Właściwości ziarna jęczmienia

Typowa gęstość nasypowa jęczmienia wynosi 700 kg/m³.

Gęstość ziarna jęczmienia: 70 kg/hl (hl – hektolitr).

Objętość magazynowa jęczmienia: 1,43 m³/t [113].

Słód jęczmienny stanowi podstawowy surowiec piwowarski oraz piekarniczy. W przemyśle piekarniczym dodawany jest w celu przyspieszenia procesu fermentacji ciast, zwiększenia intensywności przebiegu reakcji Maillarda (seria reakcji chemicznych, które zachodzą pod wpływem ciepła, pomiędzy aminokwasami i cukrami), co nadaje gotowym

produktom określoną barwę skórki (złotobrazową), wpływa na szybszy wzrost pieczonego chleba oraz na zwiększenie trwałości przechowalniczej pieczywa (wolniejsze czerstwienie). Dodatek wpływa także na poprawę smaku oraz służy jako środek słodzący – stanowiąc swego rodzaju zamiennik cukru [95,114–116]. Jednak ten zabieg producentów pieczywa należy traktować bardziej jako chwyt marketingowy, a nie działania prozdrowotne, zorientowane na poprawienie własności odżywczych produktów. W przemyśle piwowarskim, słód jęczmienny stanowi jeden z najważniejszych składników niezbędnych do produkcji breczki w procesie zacierania, z której następnie wytwarzane jest piwo.

Produkcja słodu jęczmiennego

Słód jęczmienny wytwarzany jest z odmian browarnych o zawartości białka w zakresie 9,5÷11,5% [112]. Jego produkcja jest procesem wieloetapowym (4 etapy) i zaczyna się od oczyszczenia ziaren jęczmienia z plew i innych zanieczyszczeń na sitach o odpowiednim prześwicie otworów (tzw. „oczek”). Zbyt małe ziarna, czyli poniżej 2,2mm, są odrzucane. Następnie przesiane i zakwalifikowane do procesu ziarna podlegają dalszej segregacji. Ziarna są segregowane pod względem wielkości, ponieważ małe ziarna szybciej niż duże wchłaniają wodę, co prowadzi do nierównomiernego kiełkowania ziaren podczas procesu słodowania [117]. Na tym etapie wykonywana jest także segregacja ziaren pod kątem ich czystości. Normy branżowe dzielą czystość jęczmienia na 4 stopnie: czysty, średnio czysty, lekko zanieczyszczony i zanieczyszczony. Produkt dobrej jakości, zgodnie z normą PN-R-74109:1997 „Ziarno zbóż – Jęczmień” [111], powinien zawierać zanieczyszczenia użyteczne i nieużyteczne poniżej 3% - wg. Centralnego Laboratorium Technologii Przetwórstwa i Przechowalnictwa Zbóż w Warszawie [108]. Zanieczyszczeniami użytecznymi są inne ziarna, które odbiegają od przyjętego standardu. Z kolei zanieczyszczenia nieużyteczne stanowią zanieczyszczenia mineralne, organiczne i inne. Po oczyszczeniu jęczmienia ziarna, które mają być magazynowane, poddaje się suszeniu. Podsuszone ziarna przechowuje się w silosach, w ściśle określonych warunkach, aby ziarno nie spleśniało oraz aby zachowało energię kiełkowania [117]. W kolejnym etapie produkcyjnym ziarna są moczone w wodzie w celu osiągnięcia przez nie odpowiedniej wilgotności. Moczenie odbywa się w kadziach zamoczkowych. Moczenie może także odbywać się na sitach lub określonych płótnach. Wybór metody uzależniony jest od skali produkcji, wyposażenia zakładu, jak i przeznaczenia słodu. Na skalę przemysłową stosowane są kadzie zamoczkowe. Namaczanie w kadziach może być realizowane za pomocą systemu powietrzno-wodnego. Namaczanie w tym systemie polega na utrzymywaniu ziaren jęczmienia w wodzie, a następnie przechowywaniu jęczmienia

w wilgotnej atmosferze. Schemat procesu przedstawiono na tabela 5.2. Przemienność etapów moczenia wodnego i powietrznego związana jest z koniecznością natlenienia ziarna. Natlenianie potrzebne jest by nie pozbawić zarodka tlenu niezbędnego do kontynuowania procesów życiowych, tak by ziarno mogło zacząć wzrastać oraz w celu jego schłodzenia, gdy proces wzrostu ziarna się rozpocznie. W trakcie wzrostu generowane są spore ilości ciepła, które należy odprowadzać, aby proces kiełkowania przebiegał poprawnie oraz aby ograniczyć straty suchej masy surowca wywołane procesem oddychania. Wilgotność ziarna przed procesem namaczania nie powinna przekraczać 13%. Przechowywanie jęczmienia o takiej wilgotności generuje najmniejsze straty. Natomiast po skończonym procesie namaczania wilgotność wzrasta i wynosi zwykle około 45%. Wilgotność końcowa ziarna zależy od kilku czynników oraz od przeznaczenia moczzonej partii ziarna. Inną wilgotność posiada słód jasny (42-44%), inną ciemny (44-47%) [117].

Tabela 5.2. Przykładowy schemat namaczania ziarna w systemie powietrzno-wodnym [109]

Temperatura moczenia 15-16°C	11h	8h	5h	powietrze
	8h	5h	11h	woda

Następnie namoczone ziarna umieszczane są w specjalnych zbiornikach, w których następuje chłodzenie wraz z napowietrzaniem. Wyróżnia się dwa systemy tego etapu: Gallanda i Saladina. W pierwszym zbiorniki są walcami, w drugim prostopadłościennymi skrzyniami [118]. Proces kiełkowania powinien odbywać się w określonych i kontrolowanych warunkach, tzn. z zachowaniem odpowiedniej temperatury, wilgotności ziaren oraz z wymuszoną cyrkulacją powietrza. W przypadku niewielkiej produkcji w małych rzemieślniczych/kraftowych browarach, a także gorzelniach, namoczone ziarna rozkładane są równomiernie cienkimi warstwami na podłożu z siatek, płócien. Podobnie, jak w przypadku systemów Gallanda i Saladina, ziarna rozkładane są w celu ich napowietrzenia oraz po to, aby uniknąć rozpoczęcia procesu gnilnego.

Niezależnie od zastosowanej metody produkcyjnej, wspomniany etap to kiełkowanie. Kiełkowanie uważane jest za najważniejszy etap procesu słodowania. Energia i zdolność kiełkowania są parametrami określającymi stan fizjologiczny jęczmienia. Energia kiełkowania definiowana jest jako procentowa liczba ziaren skiełkowanych po 72 godzinach w warunkach ustalonych metodami Schönfelda, Aubry’ego lub piaskową. Natomiast zdolność kiełkowania to stosunek liczby ziaren skiełkowanych po 120 godzinach do ziaren poddanych kiełkowaniu wyżej wymienionymi metodami [118]. Podczas kiełkowania z ziarna wyrastają korzonki oraz

kiełek liściowy. W trakcie wzrostu korzonek kieruje się w dół, a kiełek do góry. W procesie słodowania istotny parametr stanowi długość kiełka. Powinna mieścić się w $\frac{2}{3} \div \frac{3}{4}$ długości ziarna. W przypadku, gdy wyrastający kiełek odbiega od branżowych rozmiarów określany jest mianem *huzara*. Powstanie huzara oznacza, że proces wzrostu był zbyt intensywny, a otrzymany półprodukt uznawany jest za mniej wartościowy [109]. Od strony biologiczno-chemicznej słodowanie jest procesem, w którym wytworzone i aktywowane zostają enzymy odpowiedzialne za rozkład skrobi na cukry (przede wszystkim cukry proste i dwucukry, a także dekstryny) oraz rozkład białek na aminokwasy dzięki którym inicjowane jest kiełkowanie ziarna [117,118]. Przerwanie w odpowiednim momencie tego procesu, umożliwia wykorzystanie enzymów, które pozwalają na rozłożenie obecnej w słodzie skrobi na cukry. Powstałe cukry są wykorzystywane do dalszego, ale już przemysłowego przetworzenia, np.: do poprawienia smaku (browary) lub w celu przekształcenia cukrów przez drożdże na alkohol (browary i gorzelnie) [118].

Zazwyczaj proces kiełkowania zamyka się w okresie pięciu dni. Przed mechanizacją produkcji ten okres wynosił około 7 dni. W momencie osiągnięcia przez kiełki odpowiednich rozmiarów proces kiełkowania przerywa się, a mokry skiełkowany jęczmień kieruje się do suszenia [109]. Na skalę przemysłową proces odbywa się głównie sztucznie w suszarniach, ale suszenie może odbywać się także na słońcu. Taki rodzaj suszenia uzależniony jest przede wszystkim od warunków pogodowych, panującego klimatu oraz od przeznaczenia suszonej partii ziaren. Charakteryzuje go także mniejsza skala produkcji.

Natomiast przemysłowy sposób suszenia przebiega dwuetapowo. Pierwszy etap -podsuszanie, przeprowadzany jest w niewysokiej temperaturze nieprzekraczających 40-50°C, jeżeli ma być wytwarzany sód pilzneński. Jeżeli proces suszenia przebiegnie w wyższej temperaturze 50-60°C, to w jego trakcie zostaną aktywowane enzymy proteolityczne, które wytworzą aminokwasy i częściowo rozłożą białka oraz skrobię. W efekcie tego powstanie mnóstwo cukrów, które zaczną wytwarzać związki barwne, które powodują powstanie srodu o ciemniejszej barwie pod gatunki pale ale, monachijski, wiedeński. W trakcie podsuszania ziarna obniżają swoją wilgotność z 45-40% do 12-10%.

W drugim etapie następuje podniesienie temperatury do 80°C - w przypadku produkcji srodu pilzneńskiego. Zakres temperatury suszenia w drugim etapie zależy od rodzaju srodu, jaki ma powstać. Funkcjonuje zależność pomiędzy temperaturą oraz kolorem srodu. Im jest ona wyższa, tym ciemniejszy powstaje sód. Podczas tego etapu wilgotność ziaren ma obniżyć się poniżej 5%, co skutkuje zatrzymaniem wzrostu kiełków [109,117,118].

Kolejny etap wytwarzania słodu stanowi jego odkiełkowanie, czyli usunięcie wyrosłych uprzednio kielków. Urządzenie służące do tego celu określane jest mianem odkiełkownicy [117,118]. Usunięcie kielków jest niezbędne, aby zwiększyć ekstraktywność słodu oraz ułatwić jego przechowywanie. Niektóre gorzelnie stosują inną praktykę i pozostawiają kielki, ze względu na duże zawarte w ich składzie ilości białka [118]. Następnie wysuszony słód obowiązkowo magazynowany jest w silosach, gdzie leżakuje w celu dojrzenia. Minimalny czas leżakowania określony został na co najmniej 4 tygodnie. Porcje słodu magazynowane są w magazynach płaskich w warstwach nasypowych do ok. 3 metrów wysokości [117], choć mogą także być magazynowane w silosach. Po odbytym leżakowaniu, gdy zachodzi taka konieczność, słód może zostać zmielony, np.; w przypadku branży piekarniczej. Sam proces mielenia może być podzielony na tzw. mielenie wstępne oraz właściwe. Drugie mielenie jest dokładniejsze, co oznacza, że w jego trakcie słód poddany jest drobniejszemu zmieleniu. Dla niektórych gorzelników jest to istotne, ponieważ bardzo drobno zmielony jęczmień pozwala na „odzyskanie” podczas prowadzonego procesu zacierania, jak największej ilości ekstraktu.

Skład chemiczny słodu jęczmiennego

Skład chemiczny słodu jęczmiennego uzależniony jest od składu chemicznego ziaren jęczmienia, czyli od jego odmiany, warunków wzrostu itp. oraz od parametrów procesu słodowania (temperatura, wilgotność, czas, natlenienie). Natomiast dla przemysłu słodowniczego istotnymi składnikami słodu, stanowiącymi o jego przydatności są białka i skrobia. Dlatego poszukiwane są ziarna, których zawartość białka mieści się pomiędzy 9,5-11,5%.

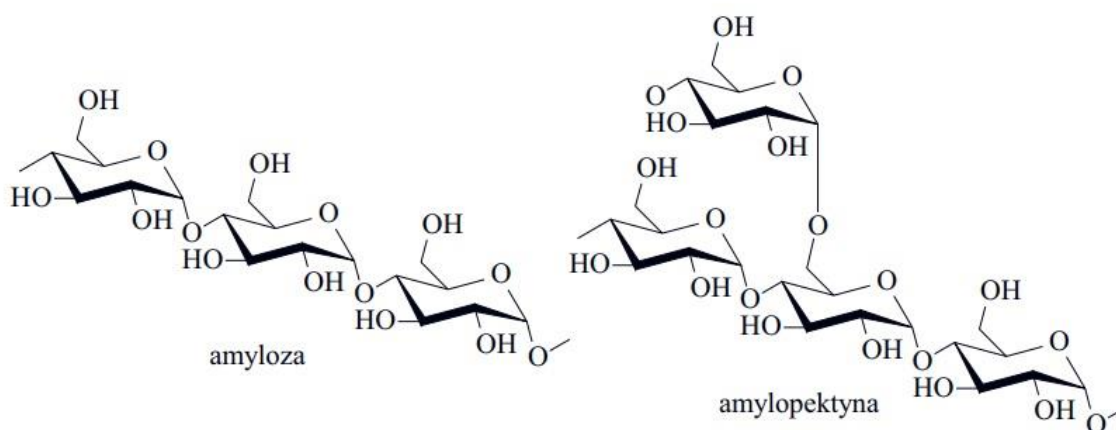
Porównanie ziaren słodowanych z niesłodowanymi wykazuje, że słodowane są bogatsze odżywczo, ponieważ dzięki procesowi kiełkowania zwiększa się biodostępność zawartych w nich białek i węglowodanów.

Słód jęczmienny w odlewnictwie

Słód jęczmienny na podstawie rozpoznania literaturowego, nie był dotąd wykorzystywany w technologii mas formierskich. Natomiast w technologii mas formierskich stosowana jest skrobia. Zakwalifikowano ją jako samodzielne spoiwo organiczne w technologii mas formierskich [24]. Jęczmień, z którego powstaje słód jęczmienny, należy do rodziny zbóż, a nasiona zbóż są zbudowane m. in. właśnie ze skrobi.

W nawiązaniu do innych prac odwołujących się do materiałów zawierających skrobię, słód jęczmienny został przez autorów [40] potencjalnie zakwalifikowany jako materiał wiążący dla

mas formierskich i rdzeniowych. Skrobia, białka, cukry oraz dekstryny, z których m.in. jest zbudowany [102,103], odpowiadają za właściwości wiążące, jak ma to miejsce w przypadku innych spoiw organicznych: maniok, kukurydza i inne [10,24,119,120]. Skład procentowy poszczególnych składników jest uwarunkowany genetycznie, jednak zależy również od warunków atmosferycznych, glebowych oraz od tego, czy były stosowane nawozy. Najwięcej procentowo w słodzie znajduje się skrobi (48-70% wag.) [121]. W cyklu życia rośliny, skrobia zawarta w nasionach stanowi źródło węgla dla kiełkujących młodych roślin [122,123]. W literaturze z zakresu przemysłu spożywczego występuje określenie skrobi normalnej, czyli natywnej pochodzenia roślinnego oraz skrobi modyfikowanej. Skrobia modyfikowana to skrobia natywna poddana procesom modyfikacji (np.: w procesie krochmalniczym) [123–126]. Skrobia stanowi węglowodan, naturalny biopolimer roślinny z grupy polisacharydów. Składa się wyłącznie z merów glukozy połączonych wiązaniami α -glikozydowymi i pełni w roślinach rolę magazynu energii. Makrocząsteczkowo skrobia występuje w dwóch formach: liniowej amylozy i rozgałęzionej amylopektyny (rys. 5.2). Skrobia wykorzystywana jest głównie w przemyśle spożywczym, jednakże znalazła także zastosowanie w innych dziedzinach przemysłu, jak chociażby przemyśle odlewniczym, o czym świadczą wspomniane wyżej prace [127,128].



Rysunek 5.2. Fragment łańcucha amylozy i amylopektyny [71,129]

Historia stosowania skrobi przez człowieka

Skrobia znana jest ludzkości od czasów prehistorycznych. Odkryte w jaskini rzeki Klasies (Afryka, RPA), w toku badań archeologicznych, ślady bytowania pra ludzi wykazały, że nasi przodkowie gotowali i spożywali skrobię w formie roślin bulwiastych już około

120 tysięcy lat temu (środkowa epoka kamienia) [130]. Znacznie później skrobia została wykorzystana przez ludzkość w celach użytkowych. Zgodnie z posiadaną obecnie wiedzą, pierwsi zaczęli rzemieślniczo wykorzystywać skrobię starożytni Egipcjanie. Ze względu na swoją lepkość, była stosowana jako klej starożytnych (używana była do klejenia papirusu) obok klejów odzwierzęcych produkowanych z wygotowanych kości [131]. W źródłach pisanych, które zachowały się do naszych czasów, pojawiła się wzmianka o wyodrębnieniu skrobi z ziaren zbóż w starożytnym Rzymie. W czasach nowożytnych skrobię wykorzystywano przede wszystkim w przemyśle sukienniczym. Skrobia służyła wtedy do usztywniania sukna. W 1716 roku holenderski kupiec i przyrodnik Antonie van Leeuwenhoek, który na początku swojej kariery zawodowej zajmował się handlem suknem zaobserwował, pod wykonanym przez siebie mikroskopem (o powiększeniu max. do 270x) skrobię. To, co zaobserwował opisał w sześciu esejach. Stwierdził, że skrobia zbudowana jest z osobnych frakcji tzw. *galeczek skrobi* (ang. starch granule) [132]. W kolejnych latach skrobia znalazła zastosowanie w różnych branżach przemysłu, czyli w przemyśle papierniczym i opakowaniowym (spoiwo do klejenia oraz poprawiania wodoodporności) [119,133], przemyśle włókienniczym (spoiwo do klejenia przędzy, krochmalenia, farbowania) [71,72,134] oraz w przemyśle spożywczym. Powszechnie dodawana jest do pieczywa i wyrobów ciastkarskich. Skrobia jest także dodawana w celu zagęszczenia sproszkowanych produktów spożywczych, takich jak: sosy, zupy, budynie, kisiele, czy też keczupy [135]. Stosowana jest także w branży gorzelniczej, przemyśle farmaceutycznym, tworzywo sztucznych i innych [136–138].

5.1. Właściwości fizyczne

W światowym słodownictwie występuje klasyfikacja obejmująca kilkadziesiąt rodzajów słodów. Nie oznacza to jednak, że każdy kraj respektuje tę samą klasyfikację słodów. W zależności od ustawodawstwa kraju, w którym produkowany jest sód, funkcjonują inne kryteria podziału i oceny słodów. Natomiast poszczególne słody różnią się pomiędzy sobą określonymi cechami organoleptycznymi jak: smak, wygląd, zapach, skład chemiczny.

Słody ze względu na przeznaczenie podzielone zostały na:

- *podstawowe* – jęczmienne;
- *specjalne* - z obniżoną aktywnością enzymatyczną albo całkowicie jej pozbawione.

Do słodów podstawowych zaliczane są słody:

- ✓ pilzneński - stanowi podstawowy sód do piw górnej jak i dolnej fermentacji, o barwie 2-5 EBC (jasny);
 - ✚ pale ale - o niższej aktywności enzymatycznej oraz o wyższej barwie (4,5 -8 EBC) w stosunku do sodu pilzneńskiego (ciemniejszy od jasnego);
- ✓ wiedeński - o niższej aktywności enzymatycznej od sodu pilzneńskiego oraz o barwie wyższej od pilzneńskiego (5,5-9 EBC), czyli jest ciemniejszy od sodu pilzneńskiego (złota barwa);
- ✓ monachijski - posiada niższą aktywność enzymatyczną w porównaniu ze sodem pilzneńskim. Stosowany jest do wytwarzania piw ciemnych dolnej i górnej fermentacji (nadaje piwu barwę czerwono-bursztynową). Występuje w dwóch odmianach: monachijski jasny (12-17EBC) oraz monachijski ciemny (20-28EBC) [113].

Występujące różnice pomiędzy wymienionymi sódami, wynikają głównie z zastosowania różnych temperatur dosuszania sodu.

Natomiast do sódów specjalnych zaliczane są:

- ✓ karmelowy - sody prażone. Podczas prażenia zachodzi proces karmelizacji i reakcji Maillarda;
- ✓ czekoladowy - są to sody wypalone, czyli takie, które nie wnoszą ekstraktu do brzezki (brak cukrów), a w znaczący sposób modyfikują barwę, smak i zapach brzezki;
- ✓ kwaszony - na tym rodzaju sodu podczas procesu kiełkowania posiewane/zaszczepiane są bakterie kwasu mlekowego, w celu obniżenia pH;
- ✓ duszony – melanoïdynowy, po procesie kiełkowania przeprowadzony zostaje proces fermentacji, a następnie sól zostaje wysuszony w celu uzyskania nietypowych cech organoleptycznych [113].

Do sódów specjalnych należą także sody: pszeniczny, żytni, orkiszowy, owsiany, barwiący, dekstrynowy, kawowy, diastatyczny, gorzelniczy oraz sody do wyrobu drożdży, octu, odżywek, cukrów, a także wyrobów chemiczno-farmaceutycznych.

Na rysunku 5.3 przedstawiono sody oraz skalę barw sódów stosowanych w browarnictwie.



(a)

4 8 12 16 20 24 28 31 35 39 41 47 51 55 61 63 67 71 75 79



(b)

Rysunek 5.3. (a) przykłady wyglądu określonych słodów.

(b) skala jednostek EBC opracowana przez European Brewery Convention – Europejską Konwencję Piwa w celu określania barwy słodu i piwa [139,140]

Analizowany w pracy słód jęczmienny typu pilzneńskiego przedstawia rysunek 5.4.



Rysunek 5.4. Analizowany w pracy słód jęczmienny

Słód ten charakteryzował się:

- pH wynoszącym 5,6;

- kolorem o jednostce barwy o numerze 2,4 EBC;
- ekstraktywnością na poziomie 88,5% (jest to wartość wskazująca na ilość substancji która może być wyekstrahowana do roztworu wodnego, tzw. brzezki, w procesie zacierania bez użycia preparatów enzymatycznych).

5.1.1. Analiza termograwimetryczna słoju jęczmiennego

W trakcie procesu zalewania ciekłego stopu do wnęki formy, organiczne składniki mas formierskich i rdzeniowych, głównie spoiwa, a także utwardzacze i powłoki ochronne, ulegają spalaniu i/lub zgazowaniu. Pozostałą część stanowi popiół [141]. Podczas rozkładu termicznego słoju jęczmiennego, w efekcie zgazowania mogą powstawać określone defekty odlewnicze. Dlatego podjęto próby badawcze, mające na celu określenie zawartości związków organicznych w użytym do badań słoju jęczmiennym oraz analizę procesów termicznego rozkładu spoiwa.

Do metod analizy termicznej zaliczane są:

- różnicowa analiza skaningowa (DSC),
- różnicowa analiza termiczna (DTA),
- termograwimetria (TG).

Analiza termograwimetryczna TG/TGA

Analiza termograwimetryczna jest metodą, która ze względu na swoją uniwersalność, była i jest stosowana niemal w każdej dziedzinie nauki i techniki zajmującej się badaniami nad różnymi materiałami [142–144]. Stosuje się ją m. in. w celu:

- a) oznaczania wilgoci,
- b) analizy składu stechiometrycznego i identyfikacji produktów rozkładu,
- c) oznaczania produktów gazowych i analizy ilościowej (w połączeniu z IR lub MS),
- d) porównywania trwałości termicznej,
- e) charakterystyki surowców,
- f) badania korozji.

W odlewnictwie metodę TG/TGA zastosowali autorzy prac [86,145–149]. Analizując za jej pomocą materiały formierskie można określić temperaturę, w których następuje: utrata wody, rozkład badanego materiału, utrata własności wiążących oraz spalanie próbki. Tym samym możliwe jest oznaczenie poszczególnych składników badanej próbki.

Analizę termogravimetryczną przeprowadzono we współpracy z Katedrą Biogospodarki Stosowanej Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu w piecu rurowym RST 40x200/100 (Czyłok, Polska) połączonym z wagą analityczną PS 750.3Y (Radwag, Polska). Aparaturę przedstawia rysunek 5.5.



Rysunek 5.5. Aparatura zastosowana do analizy TGA/TG

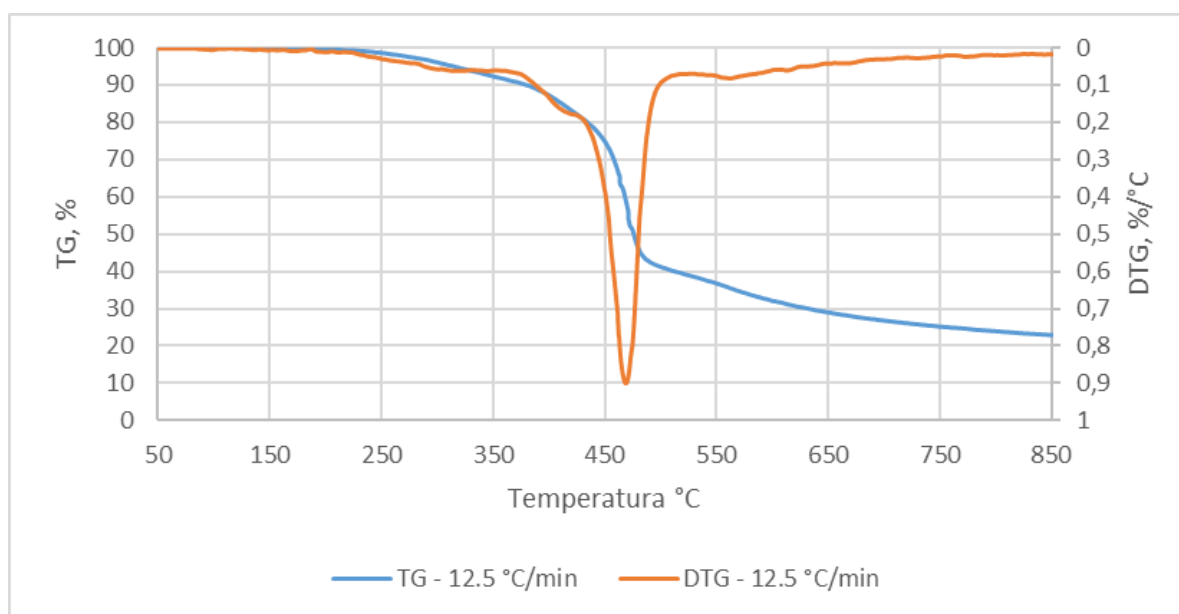
Analizę słoju jęczmiennego przeprowadzono w opisany poniżej sposób. Odważoną próbkę słoju o masie ok. 2g przesypano do łożki ceramicznej, którą umieszczono w piecu rurowym. Następnie próbkę podgrzano w piecu do temperatury 850°C. W trakcie podgrzewania próbek wykonano oznaczenia dla trzech szybkości nagrzewania pieca: 12,5°C/min, 25°C/min oraz 50°C/min. Zmiana masy nagrzewanych próbek była zapisywana w interwale jednej sekundy z dokładnością 0,001g.

Otrzymane w trakcie procesu krzywe TGA poddano wygładzeniu (z parametrem rozrzutu wynoszącym 0,1) metodą lokalnego, oszacowanego wygładzania wykresu rozrzutu (LOESS) przy wykorzystaniu oprogramowania OriginPro 2019b (OriginLab, USA). Wygładzony w ten sposób wykres TG posłużył do obliczenia pochodnej DTG (dTG/dT), gdzie dTG [%] stanowi zmianę masy próbki, a dT [°C] stanowi zmianę jej temperatury. Zarejestrowano tym samym każdą zmianę masy próbki, przy wzroście temperatury pieca co 1°C.

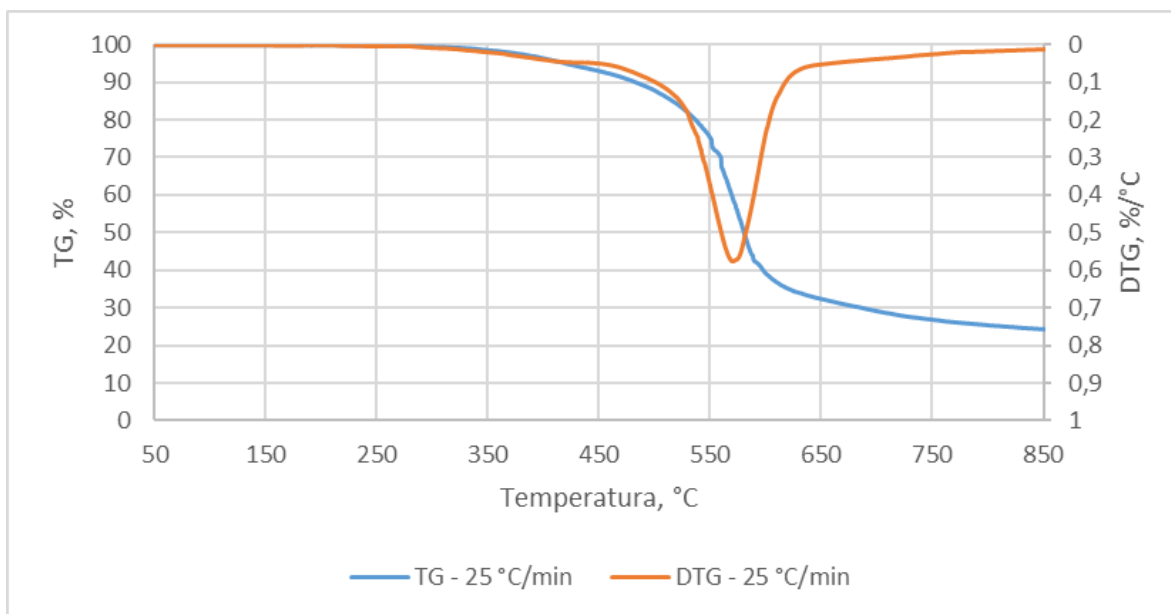
Przebieg analizy TGA/TG

Uzyskane w trakcie nagrzewania wyniki badań TG oraz DTG poddano analizie mającej na celu określenie elementów składowych słoðu, które uległy w trakcie nagrzewania rozpadowi termicznemu. Analizę przeprowadzono stosując estymację parametrów równania Gaussa dla widocznych na wykresie krzywych, zamieszczonych na rysunkach 5.6-5.8. Do wykonania obliczeń posłużyło oprogramowanie OriginPro 2019b.

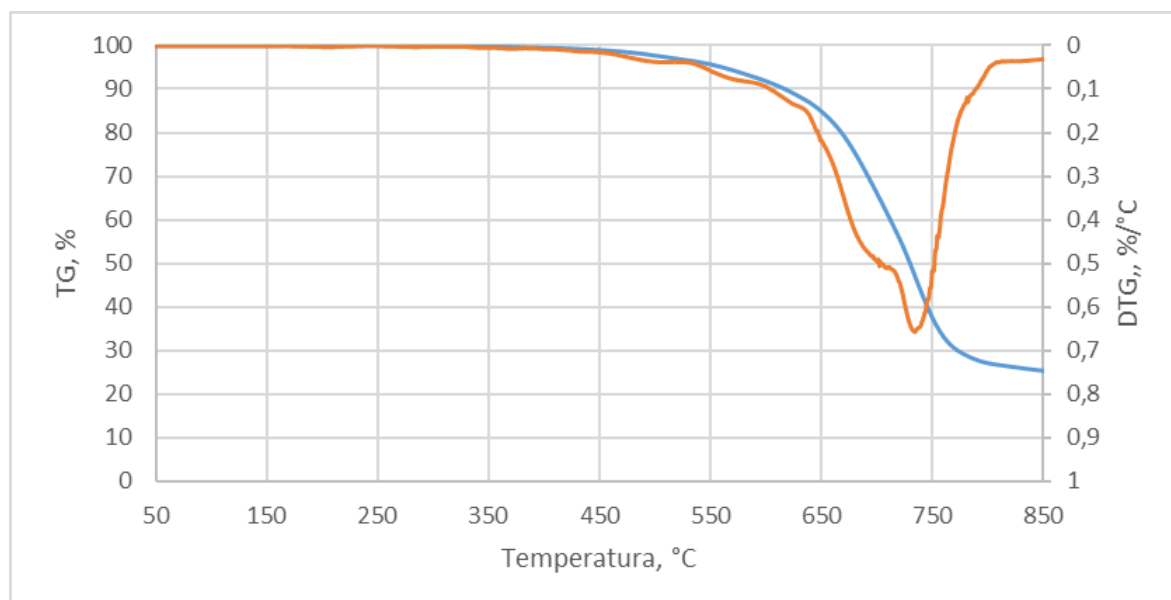
Stosując szybkość nagrzewania pieca wynoszącą 12,5°C/min (rys. 5.6), rozkład termiczny próbki nastąpił w temperaturze 440°C i postępował do temperatury 510°C. Wcześniejszy ubytek masy zarejestrowany powyżej temperatury 200°C związany był głównie z utratą wody. Rysunek 5.7 przedstawia szybkość nagrzewania pieca wynoszącą 25°C/min. Właściwy ubytek masy próbki nastąpił w przedziale temperaturowym 500-620°C. Z kolei przy nagrzewaniu z szybkością 50°C/min (rys. 5.8) właściwa utrata masy próbki rozpoczęła się w temperaturze 650°C, a rozkład materii organicznej trwał do 800°C. Charakteryzuje to intensywny rozkład materii organicznej. Porównując zaprezentowane szybkości nagrzewania nasuwa się wniosek, że im większa szybkość nagrzewania, tym wyższa temperatura rejestrowanych procesów.



Rysunek 5.6. Wyniki analizy TG/DTG słoðu jęczmiennego dla szybkości nagrzewania 12,5°C/min



Rysunek 5.7. Wyniki analizy TG/DTG słoðu jęczmiennego dla szybkości nagrzewania 25°C/min



Rysunek 5.8. Wyniki analizy TG/DTG słoðu jęczmiennego dla szybkości nagrzewania 50°C/min

Analizowany słoð jęczmienny niezależnie od szybkości nagrzewania pieca, charakteryzował się końcową masą wynoszącą ~25% wartości początkowej. Pozostałość po procesie stanowił głównie popiół. W związku z tym zarejestrowany ubytek masy próbki wynoszący ~75% stanowiła materia organiczna, w skład której wchodził przede wszystkim węgiel związany. Rozkład termiczny tej materii może powodować jej zgazowanie przez produkty spalania. Produktami spalania węgla (który jest głównym składnikiem składników spoiwa) w zależności od dostępu tlenu do układu reakcyjnego, stanowią tlenki węgla: CO₂ i CO.

Analizując wyniki DTG zaobserwowano, że temperatury rozkładu termicznego spoiwa zależą wyraźnie od szybkości nagrzewania. Dalsza analiza krzywych DTG pozwala na wysunięcie wniosków, że w badanym spoiwie mogą znajdować się dwa, trzy lub cztery związki, które ulegają rozkładowi termicznemu. Występowanie tych związków przedstawiają wyniki zarejestrowane w trakcie nagrzewania spoiwa (tab. 5.3, a także rys. 5.7-5.9).

Tabela 5.3. Wartości charakterystyczne krzywych DTG dla różnych szybkości nagrzewania

DTG, °C/min	Wartości charakterystyczne	Krzywa 1	Krzywa 2	Krzywa 3	Krzywa 4
		T_{max} , [°C]	318.2	438.7	468.9
12.5	Udział, [%]	8.5	20.8	33.8	36.9
	T_{max} , [°C]	547.4	570.5	-	-
25	Udział, [%]	49.4	50.6	-	-
	T_{max} , [°C]	663.3	707.8	742.6	-
50	Udział, [%]	35.4	48.1	16.4	-

Dla szybkości nagrzewania pieca wynoszącej 12.5°C/min zarejestrowano 4 krzywe (rys. 5.9). Maksima/piki pojawiły się w temperaturze:

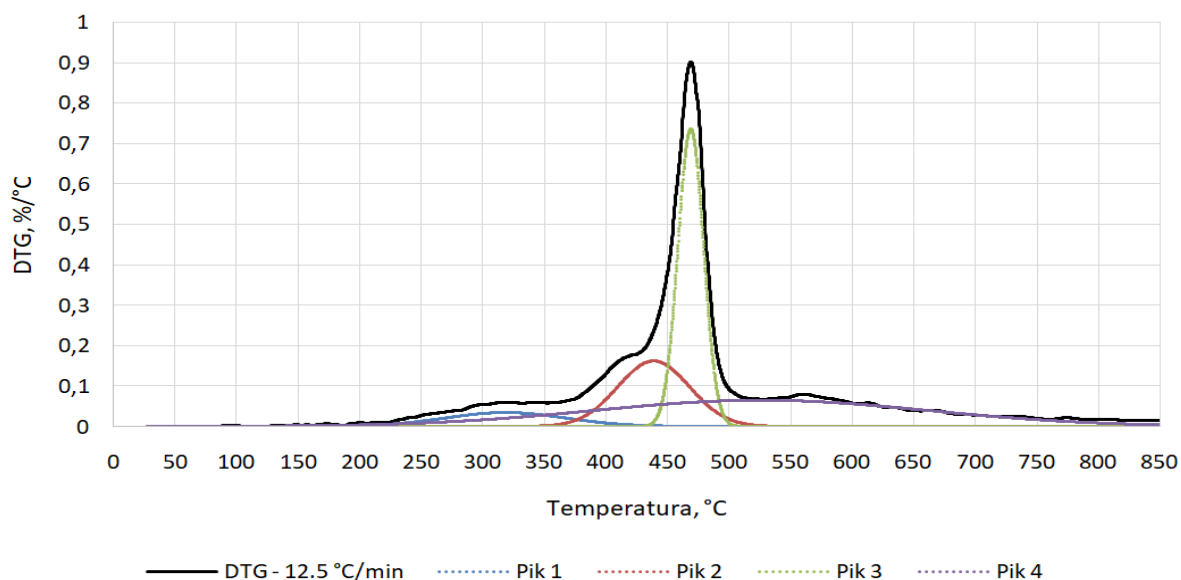
- 1 pik - 318.2 °C,
- 2 pik - 438.7 °C,
- 3 pik - 438.9 °C,
- 4 pik - 525.8 °C.

Zaprezentowane piki to temperatury rozkładu termicznego składników organicznych słoju jęczmiennego. Natomiast zawartość procentowa składników ulegających termicznemu rozkładowi wyniosła odpowiednio (tab. 5.3):

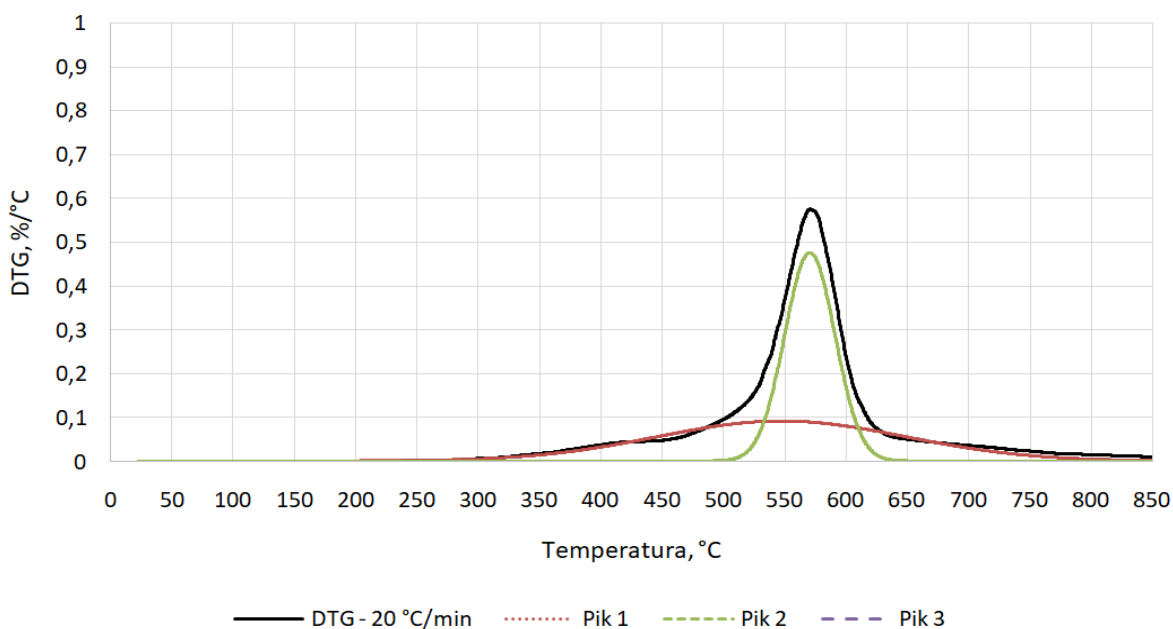
- dla 1 piku 8.5%,
- dla 2 piku 20.8%,
- dla 3 piku 33.8%,
- dla 4 piku 36.9%.

Zwiększenie szybkości nagrzewania pieca do 25 i 50°C/min przyczyniło się do obniżenia rejestrowanych pików, a także do ich „przesunięcia” w stronę wyższych temperatur. Świadczyć to może o tym, że związki wchodzące w skład spoiwa mają zbliżoną charakterystykę termicznego rozkładu (rys. 5.10 i 5.11). Szybsze nagrzewanie pieca przyczyniło się do

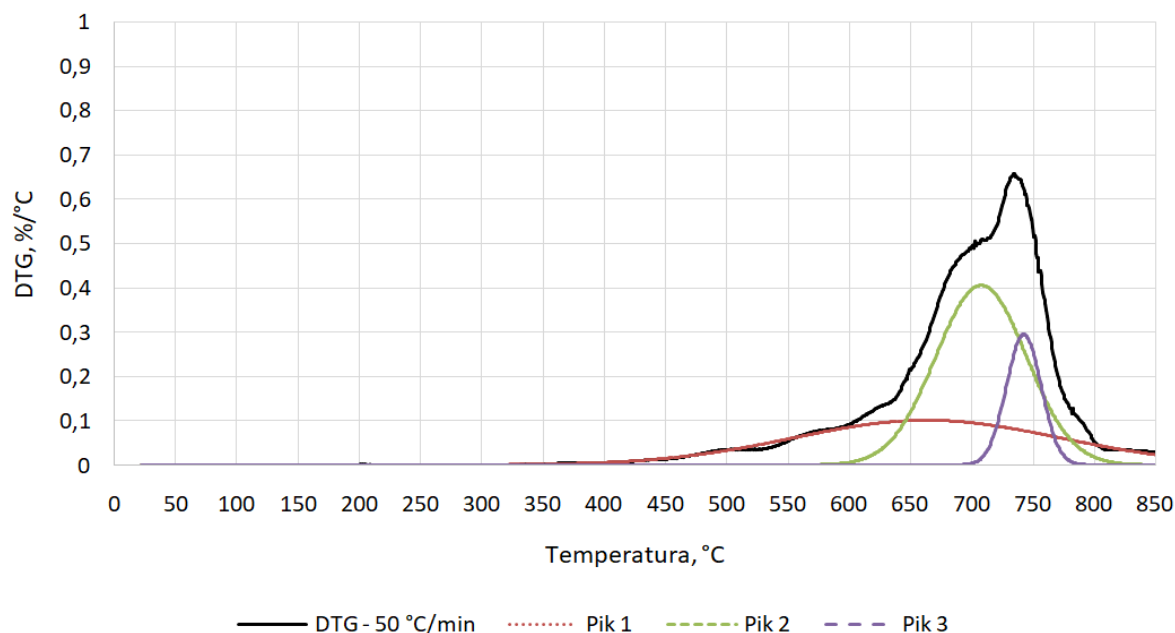
termicznego rozkładu składników słoju w wyższej temperaturze, ponieważ czas wystawienia próbki na ekspozycję termiczną był krótszy, niż miało to miejsce w przypadku nagrzewania z szybkością $12,5^{\circ}\text{C}/\text{min.}$, co w efekcie skutkowało późniejszym czasem reakcji termicznej składników próbki.



Rysunek 5.9. Rozkład wykresu DTG na poszczególne piki dla przyrostu temperatury $12,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$,



Rysunek 5.10. Rozkład wykresu DTG na poszczególne piki dla przyrostu temperatury $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$,



Rysunek 5.11. Rozkład wykresu DTG na poszczególne piki dla przyrostu temperatury 50 °C/min

Analiza krzywych rozkładu termicznego podobnie do wykresu TG/DTG wykazała wspomniane wyżej przesunięcie rejestrowanych krzywych rozkładu termicznego związków organicznych spoiwa, w przypadku zwiększenia szybkości nagrzewania pieca. Przedstawiona sytuacja może wiązać się z faktem, że analizie poddano próbkę słoðu o masie 2g. Dla materiału, jakim jest sólð jęczmienny, taka próbka stanowi miarodajnie dużą próbkę. W związku z tym nie nastąpiło nagrzanie całej objętości próbki w tym samym czasie. W rzeczywistości występuje opóźnienie w nagrzewaniu części wewnętrznych analizowanej próbki. Wobec tego rozkład termiczny próbki - traktowanej jako całość, związany jest z nakładaniem się rozkładu termicznego zewnętrznych i wewnętrznych warstw analizowanej próbki spoiwa. Podobny efekt ograniczonego przewodzenia ciepła w głąb analizowanej próbki opisali autorzy [150]. Przemysław Seruga w swoich badaniach wykonał analizę TGA jęczmienia. W jego eksperymencie szybkość nagrzewania pieca wynosiła 10°C/min. Uzyskane wyniki TG wynosiły ~30%, czyli są zbliżone do wyników otrzymanych z analizowanego w pracy słoðu jęczmiennego (~25%). Różnica natomiast pojawiła się w temperaturze rozkładu termicznego jęczmienia, gdyż u Serugi rozkład nastąpił w przedziale 200-500°C, czyli w niższej temperaturze, niż w przypadku nagrzewania z prędkością 12,5°C/min (oraz 25 °C/min i 50 °C/min). Jeśli chodzi o identyfikacje związków, które uległy rozkładowi, Seruga otrzymał trzy krzywe rozkładu, czyli tyle samo co w przypadku nagrzewania słoðu jęczmiennego z szybkością 50°C/min.

5.2. Właściwości chemiczne

5.2.1. Oznaczanie zawartości skrobi w słodzie jęczmiennym

Skrobia jest składnikiem zbóż i innych roślin. Wykorzystywana jest w różnych branżach, w tym w technologii mas formierskich, gdzie jest odpowiedzialna za proces wiązania mas formierskich i rdzeniowych. Skrobia należy do grupy spoiw organicznych. W związku z powyższym, oznaczenie zawartości skrobi w analizowanym spoiwie było istotną kwestią. Oznaczenie zawartości skrobi zrealizowano we współpracy z Katedrą Technologii Fermentacji Zbóż Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu. Samo oznaczenie wykonano za pomocą metody polarymetrycznej, stosując polarymetr AA-55, Optical Activity Ltd, (United Kingdom) rysunek 5.12 (a). Metoda ta polega na rozpuszczeniu skrobi w rozcieńczonym kwasie solnym. Po sklarowaniu roztworu zmierzono skręcenie płaszczyzny światła spolaryzowanego w polarymetrze. Zawartość skrobi obliczono ze wzoru Biota przyjmując, że skręcalność właściwa skrobi rozpuszczonej w kwasie HCl wynosi $183,7^\circ$. Do wykonania oznaczenia posłużono się wskazaniem normy ISO Native starch. Determination of starch content. Ewers polarimetric method. ISO 10520:1997. Geneva: International Organization for Standardization; 1997.



(a)



(b)

Rysunek 5.12. (a) polarymetr AA-55, (b) analizator Foss Tecator Kjeltec 8100

Na podstawie badań polarymetrycznych wyznaczono zawartość skrobi w słodzie jęczmiennym, która wyniosła 58,3%. Otrzymane wyniki potwierdziły tym samym, że głównym składnikiem analizowanego sypia jest skrobia – czyli biopolimer węglowy złożony z merów glukozy.

5.2.2. Oznaczenie zawartości białka w słodzie jęczmiennym

Białko obok skrobi, stanowi jeden z głównych składników analizowanego siodu. Określenie zawartości białka w słodzie było istotne z dwóch powodów. Po pierwsze dlatego, że im więcej białka zawiera jęczmień to tym mniejsza jest zawartość skrobi w ziarnie. Po drugie, zbyt duża zawartość białka uniemożliwia otrzymanie w produkcji jasnego siodu, a taki siod był w pracy analizowany. Jasny siod powstaje z ziarna o zawartości białka 9,5-10,5%. W procesie kiełkowania część białek jest rozkładana do aminokwasów, które reagują w reakcjach Maillarda (rozdział 5 i 5.1). Reakcje te odpowiadają m. in. za barwę siodu, co oznacza, że nie można uzyskać jasnego siodu z jęczmienia o wysokiej zawartości białka.

Oznaczenie białka ogólnego w słodzie jęczmiennym wykonano metodą Kjeldahla za pomocą analizatora Foss Tecator Kjeltac 8100 (Denmark) rysunek 5.12 (b). Metoda polega na mineralizacji próbki w środowisku stężonego kwasu siarkowego(VI) w obecności katalizatorów. Do tego celu zastosowano analizator KjeltacTM8100 (FOSS, Denmark). W tych warunkach azot białkowy został przekształcony do jonu amonowego, który po alkalizacji został destylowany

w formie amoniaku. Amoniak natomiast został oznaczony przez miareczkowanie alkacymetryczne 0,01M kwasu solnego HCl. Do tego oznaczenia posłużono się normą ISO 20483:2013 Cereals and pulses — Determination of the nitrogen content and calculation of the crude protein content — Kjeldahl method.

Wyznaczając białko ogólne zawarte w sypowie określono zawartość azotu białkowego, która to zawartość wyniosła 1,73%. Ilość azotu została następnie przemnożona przez współczynnik przeliczeniowy azotu na białko, odpowiedni dla siodu jęczmiennego – wynoszący 6,25. Po wspomnianym przemnożeniu, zawartość białka określono na 10,82%.

Podsumowując otrzymane wyniki określono, że:

- sumaryczna zawartość skrobi oraz substancji białkowych stanowi około 70% składników zawartych w słodzie;
- pozostałą resztę stanowią cukry, w tym dekstryny, celuloza oraz tłuszcze.

6. Masy formierskie wiązane spoiwem ze słołu jęczmiennego

6.1. Ocena mikroskopowa mas formierskich

Ocena mikroskopowa struktury mas formierskich została przeprowadzona przy użyciu miroskopu SEM (*Scanning Electron Microscope*) TM 3030 (Hitachi, Japonia), współpracującego z detektorem EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy - tej samej firmy) i z półprzewodnikowym detektorem BSE (elektronów wstecznie rozproszonych) rysunek 6.1 (a).

Próbki do obserwacji zostały napyłone węglem za pomocą wysokopróżniowej napyłarki Q150T (Quorum, UK) rysunek 6.1 (b). Napylenie węglem przeprowadzono, aby umożliwić obserwację powierzchni próbek analizowanych mas formierskich. Brak napylenia próbek znacznie utrudniłby lub wręcz uniemożliwił obserwacje na wspomnianym mikroskopie. Napylenie przeprowadzono także w celu otrzymania obrazu o wysokiej rozdzielczości.



(a)

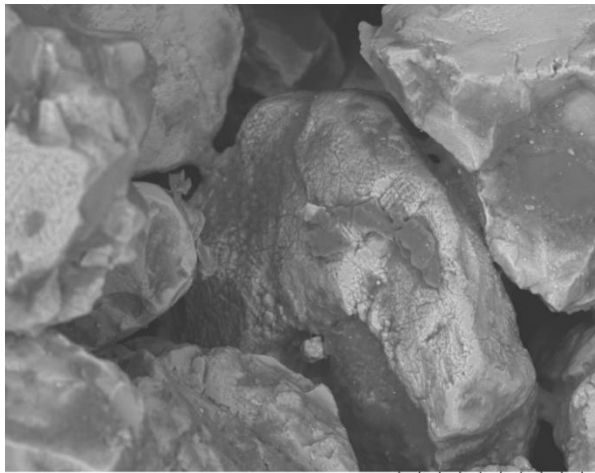


(b)

Rysunek 6.1. (a) mikroskop SEM TM 3030 z detektorem EDX, (b) napyłarka Q150T

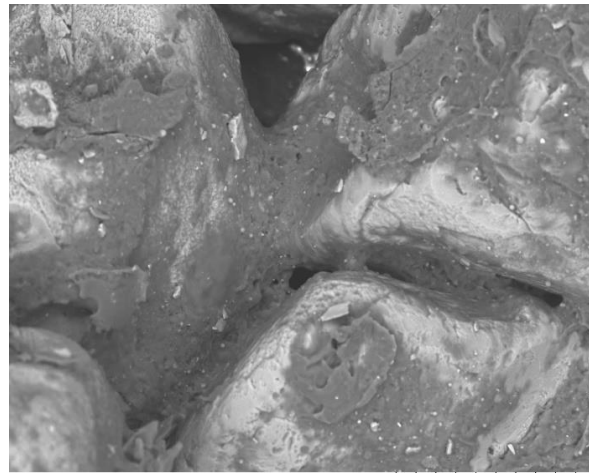
Wykonane w trakcie badań zdjęcia przedstawiono na rysunku 6.2. Wykonano je techniką BSE. Przedstawiają morfologię analizowanych mas formierskich. Dla celów porównawczych oprócz mas sporządzonych na bazie słołu jęczmiennego wykonano także zdjęcia innych mas formierskich wykorzystywanych w odlewnictwie.

Rysunek 6.2 (a-e) przedstawia ziarna piasku wraz z zastosowanymi materiałami wiążącymi. Na każdym ze zdjęć rysunku 6.2 przedstawiono utworzone mostki łączące pomiędzy ziarnami piasku. Zaprezentowane zdjęcia przedstawiają masy w stanie suszonym.



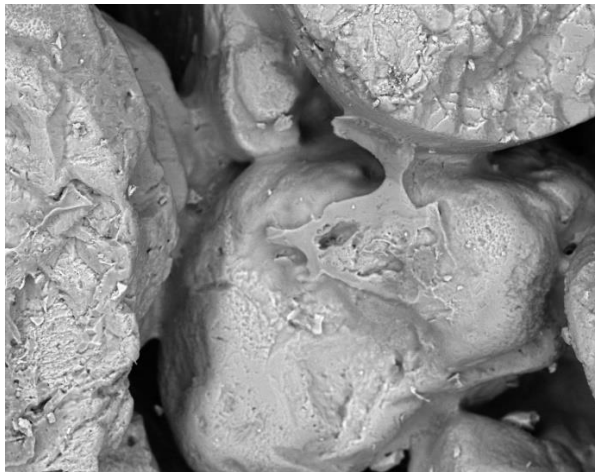
A D9.6 x800 100 um

(a)



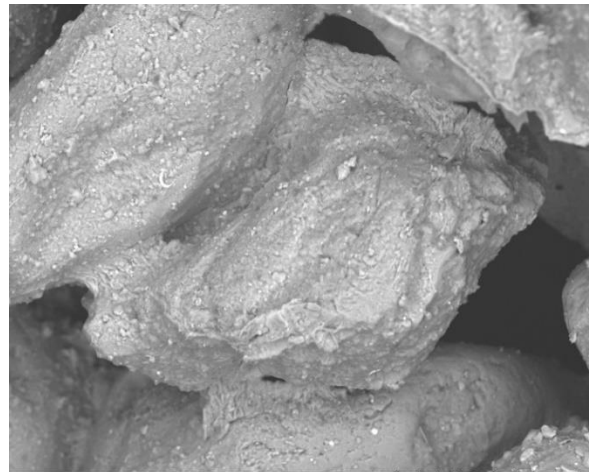
A D10.1 x800 100 um

(b)



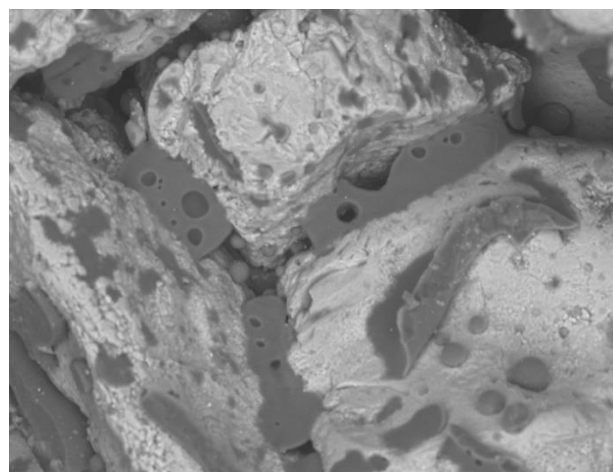
A D9.3 x800 100 um

(c)



A D10.6 x800 100 um

(d)



A D11.4 x800 100 um

(e)

Rysunek 6.2. Morfologia powierzchni masy formierskiej dla spoiw:

(a) MB 2%, (b) MB 5%, (c) WG 5%, (d) B 8%, (e) RSC

Materiałami wiążącymi dla poszczególnych rysunków są:

- (a) słód jęczmienny w ilości 2% - oznaczenie na rysunku MB 2%,
- (b) słód jęczmienny w ilości 5% - oznaczenie na rysunku MB 5%,
- (c) szkło wodne o module 145 w ilości 5% - oznaczenie na rysunku WG 5%,
- (d) bentonit Speclal w ilości 8% - oznaczenie na rysunku B 8%,
- (e) piasek powleczony żywicą w ilości 3% (oznaczenie handlowe piasku ZGM D0128 – Zębiec) - oznaczenie na rysunku RSC.

Rysunki 6.2 (a) i 6.2 (b) przedstawiają masy formierskie, których mostki łączące zostały utworzone z analizowanego w pracy spoiwa ze słodu jęczmiennego. Porównanie obu rysunków ukazuje występującą różnicę w ilości zastosowanego spoiwa. Różnica widoczna jest w ilości powstałych mostków oraz ich objętości. Na rysunku 6.2 (a) (MB 2%) wyraźnie wykazano mniejszą zawartość spoiwa względem rysunku 6.2 (b) (MB 5%). Z kolei porównanie powierzchni mostków łączących poszczególne ziarna piasku na obu rysunkach wykazało, że w obu przypadkach została utworzona gładka lub umiarkowanie gładka warstwa zewnętrzna. Wspomniana gładka powierzchnia mostków wiążących oznacza, że wytrzymałość danego połączenia jest większa od wytrzymałości połączeń o powierzchni popękanej, nierównej. Przedstawiona zależność związana jest z występowaniem na powierzchni materiałów tzw. karbów technologicznych, które osłabiają wytrzymałość materiałów, konstrukcji [151]. W miejscach występowania karbów, naprężenia osiągają znacznie większe wartości w porównaniu z obszarami leżącymi poza oddziaływaniem karbu. Stąd w przypadku powierzchni porowatych, spękanych, nierównych występuje koncentracja oraz spiętrzenie naprężeń, które znacząco osłabiają wytrzymałość materiału.

Zjawisko występowania karbu tłumaczy dobre i bardzo dobre wyniki własności wytrzymałościowych analizowanych mas (rys. 6.2 a i b) uzyskane w toku dalszych badań.

Utworzenie gładkich mostków zależy od kilku czynników, a mianowicie od lepkości i rodzaju materiału wiążącego oraz od odpowiednio prowadzonego procesu suszenia masy. Warunek konieczny stanowi spokojne odparowywanie wody z masy podczas procesu suszenia. Zastosowanie odpowiedniej procedury suszenia zapewnia zrównoważony odpływ wilgoci, skierowany w stronę gorącego powietrza, dzięki czemu mogą utworzyć się gładkie mostki.

W przypadku mas przedstawionych na rysunku 6.2 (a-e) zastosowano czas suszenia wynoszący 60 minut w temperaturze 150°C (dla każdej z mas), a sam proces suszenia wykonano w suszarce SLW (Pol-eco Aparatura, Polska) z wymuszonym obiegiem powietrza – rysunek 6.3.



Rysunek 6.3. Suszarka SLW

Rysunek 6.2 (c) to obraz SEM masy ze szkłem wodnym. Powstałe połączenia ziaren charakteryzowała gładka powierzchnia [152], która w połączeniu z dużą siłą wiązania spoiwa spowodowała, że otrzymano bardzo dobre wyniki własności wytrzymałościowych, które zaprezentowano w dalszej części rozdziału 6.

Kolejny rysunek 6.2 (d), przedstawia obraz topografii mostków masy z bentonitem. Powierzchnia utworzonych mostków ilustruje typową dla bentonitów strukturę płytkową [24,153,154]. Struktura ta wykazała mniejszą wytrzymałość, w stosunku do jednolitych, gładkich struktur wcześniejszych materiałów wiążących. Wnikliwa obserwacja mostków z bentonitu wykazała, że na części mostków występowały pęknięcia, które dodatkowo spowodowały osłabienie połączeń.

Rysunek 6.2 (e) przedstawia obraz SEM masy z piasku otoczanego żywicą. Widoczne są na nim ziarna piasku z równomiernie rozłożoną warstwą żywicy o gładkich ściankach [155]. Na utworzonych mostkach wyraźnie widoczne są zainkludowane (wtopione) pęcherzyki gazowe, które powstały w trakcie procesu polimeryzacji żywicy. Na niektórych ziarnach osnowy zauważalne są także niezwiązane krople spoiwa.

6.2. Wpływ sposobu przygotowania (mieszania, zagęszczania) na właściwości masy formierskiej

W pracy poddano analizie dwa warianty mechanicznego przygotowania masy. W tym celu wykorzystano dwie mieszarki będące na wyposażeniu laboratorium: krążnikową LM-2e firmy Multiserw Morek (Marcyporeba, Polska) rysunek 6.4 (a) oraz łopatkową (korytkową) firmy WADAP, Wadowickie Przedsiębiorstwo Produkcyjno-Doświadczalne Aparatury Odlewniczej (Wadowice, Polska) rysunek 6.4 (b). W obu wariantach przygotowywania mas, suche składniki mieszano ze sobą przez okres jednej minuty w celu równomiernego ich wymieszania. Czas mieszania zaczerpnięty został z literatury [24,156] oraz poddany analizie w badaniach wstępnych. Kolejnym krokiem było dodanie wody. W badaniach korzystano tylko z wody destylowanej, aby uniknąć niekorzystnego wpływu soli mineralnych i innych związków zawartych w wodzie wodociągowej [24,157]. Ilość wody dla każdej z mas była ustalona oddzielnie, na podstawie określonego planem badań stosunku wodno-spoiwowego WS. Natomiast niezależnie od tego stosunku, także w badaniach wstępnych został określony czas mieszania mokrego wszystkich składników masy. Czas ten ustalono na trzy minuty. Po tym czasie otwarto okienko spustowe i pozwolono na mechaniczne opróżnianie materiału przez zgarniacze mieszarek. Do badań pobrano tylko masę, która została mechanicznie wyrzucona przez elementy zgarniające mieszarek lub, jak w przypadku mieszarki wstępowej, do badań pobrano masę, która po odchyleniu bębna wysypała się z niego. Pozostały w mieszarkach materiał nie został wykorzystany w badaniach.

Przygotowaną masę zamknięto w szczelnym zbiorniku i odstawiono na czas jednej godziny, w celu wyrównania wilgoci, nawiązując do praktyki przygotowywania mas z materiałem wiążącym w postaci bentonitu.



(a)



(b)

Rysunek 6.4. Urządzenia do przygotowywania mas formierskich i rdzeniowych:

(a) laboratoryjna mieszarka krążnikowa [158];

(b) laboratoryjna mieszarka łopatkowa (korytkowa)

Do wykonania próbek posłużono się ręcznym ubijakiem laboratoryjnym LU-1 (rys. 6.5a) oraz urządzeniem wibracyjnym do zagęszczania próbek LUZ-2e (rys. 6.5b) oba urządzenia firmy Multiserw Morek (Marcyporęba, Polska). Przygotowanie próbek za pomocą ręcznego ubijaka laboratoryjnego, polegało na odważeniu określonej ilości badanej masy, którą wsypano do tulei lub specjalnych foremek odpowiadających kształtom wzorcowych próbek. Zagęszczenie materiału w foremce nastąpiło poprzez trzykrotne uderzenie ciężarkiem ubijaka laboratoryjnego. Praca zagęszczania wyniosła ok. 1 J, a siła ta była wypadkową masy ciężarka oraz wysokości, z jakiej wspomniany ciężarek uderzył w przygotowaną próbkę masy. Wysokość opadania ciężarka określona była kształtem mechanizmu krzywki. Do badań wykonano trzy rodzaje próbek:

- walcowe - do oznaczenia wytrzymałości na ściskanie R_c , ścieralności S , płynności P_D i przepuszczalności P ,
- ósemkowe - do oznaczenia wytrzymałości na rozciąganie R_m ,
- podłużne - do oznaczenia wytrzymałości na zginanie R_g .

Sposób oznaczania poszczególnych kształtek określa norma PN83/H-11073 [159]. Proces przygotowania kształtek ósemkowych i podłużnych wymagał zastosowania nadstawek. Stąd po zagęszczeniu kształtki każdorazowo zdjęto nadstawkę, a następnie frezem/nożem ścięto pozostawiony nadmiar masy. Na koniec połówki foremki rozdzielono, a otrzymaną kształtkę suszono. W przypadku próbek walcowych ilość czynności potrzebna do

przygotowania kształtki była ściśle określona odważoną ilością masy materiału formierskiego, a także konstrukcją tulei. Dlatego czynności przygotowawcze przy sporządzeniu kształtek walcowych były ograniczone do kilku działań. Podobnie do kształtek ósemkowych i podłużnych masę formierską zagęszczono na ubijaku laboratoryjnym. W kolejnym kroku oddzielono podstawkę od tulei, a następnie za pomocą mechanicznego wypychacza wypchnięto gotową kształtkę z foremki.

Przygotowanie próbek za pomocą urządzenia wibracyjnego do zagęszczania próbek LUZ-2e, polegało na nasypianiu masy do foremek uprzednio zamontowanych wraz z nadstawką na aparacie. Dalej ustawiono na panelu sterowania program wstrząsania, czyli czas oraz amplitudę drgań, a na końcu uruchomiono urządzenie. Wybrane w eksperymencie parametry wynosiły:

- czas 30 s,
- amplituda 50 Hz.

Po procesie zagęszczania, ściągnięto z foremek nadstawkę i zgarnięto nadmiar masy. Następnie kształtki wraz z foremkami zdjęto z aparatu, potem delikatnie rozłożono foremki, a otrzymane kształtki suszono. W przypadku obu wariantów sporządzania kształtek foremki rozmontowywano na metalowych płytkach, które posłużyły jako podstawki i które wraz z kształtkami umieszczano w suszarce w celu utwardzenia masy.



(a)



(b)

Rysunek 6.5. Urządzenia do zagęszczania mas formierskich [158]:

(a) ręczny ubijak laboratoryjny LU-1;

(b) aparat do wibracyjnego zagęszczania próbek LUZ-2e

Utwardzone w procesie suszenia kształtki, po ostudzeniu zostały podzielone na dwie partie próbek. Pierwsza partia próbek bezpośrednio posłużyła do określenia właściwości

mechanicznych zaraz po ostudzeniu. Czas składowania dla pierwszej partii wyniósł 1 godzinę, natomiast drugą partię próbek odstawiano na 24 godzinne składowanie i sezonowanie w komorze klimatycznej. Niezależnie od czasu składowania, obie partie kształtek poddano takiemu samemu oznaczeniu właściwości mechanicznych oraz technologicznych. Metody oznaczania właściwości analizowanych mas ze spoiwem ze słodu jęczmiennego zestawiono w tabeli 6.1.

Tabela 6.1. Metody oznaczenia właściwości analizowanych w pracy mas

Oznaczenie	Metoda
Wilgotność (W)	<p>Określenie wilgotności W mas wykonywano na suszarce pośpiesznej napromiennikowej, trójstanowiskowej Lap-3 WADAP, Wadowickie Przedsiębiorstwo Produkcyjno-Doświadczalne Aparatury Odlewniczej (Wadowice, Polska) - (rys. 6.6a). Oznaczenie polegało na odważeniu $50 \pm 0,01$ g masy, którą nałożono do przeznaczonej do badań podstawki. Podstawkę z masą umieszczono w nagrzananej do temperatury $105-110^\circ\text{C}$ suszarce. Czas suszenia masy wyniósł 15 minut. Po ostudzeniu wysuszonego materiału, masę ponownie zważono z dokładnością do $0,01$ g. Zawartość wilgoci obliczono ze wzoru:</p> $W = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100\%$ <p>gdzie: m_1- masa badanego materiału przed suszeniem g, m_2- masa badanego materiału po suszeniu, g.</p> <p>Wynik oznaczenia W stanowiła średnia arytmetyczna z trzech pomiarów [24,160].</p>
Płynność (P_D)	<p>Płynność P_D określono na ubijaku laboratoryjnym (rys. 6.5a) wyposażonym w specjalną przystawkę i czujnik zegarowy. Przystawka wraz z czujnikiem służy do określenia zmiany wysokości zagęszczanej próbki wewnątrz tulei. Odczyt zmiany wysokości próbki wykonano po czwartym oraz po piątym zagęszczeniu materiału. Zmierzona różnica wysokości pomiędzy piątym i czwartym zagęszczeniem materiału określiła płynność materiału. Wynik oznaczenia P_D średnia arytmetyczna z trzech pomiarów [24].</p>
Przepuszczalność w stanie utwardzonym (P^u)	<p>Oznaczenie przepuszczalności zostało zrealizowane na znormalizowanych próbkach walcowych w stanie suszonym na aparacie pomiarowym LPiR1 Multiserw Morek (Marcyporęba, Polska) - (rys. 6.6b). Próbkę po utwardzeniu i ostudzeniu do temperatury pokojowej umieszczono w tulei pomiarowej. Konstrukcja tulei umożliwiła uszczelnienie próbki. Doszczelnienie zrealizowano poprzez pneumatyczne napełnienie wewnętrznego elastycznego kołnierza. Przed właściwym</p>

pomiarem urządzenie odpowiednio kalibrowano. Kalibracja polegała na uruchomieniu aparatu na zamkniętej dyszy i odczekaniu do momentu ustabilizowania się aparatu na/do 100 mm słupa wody. Następnie przestawiono ruchomą głowicę na rozmiar dyszy wynoszący $\phi 1,5$ mm. Tuleję wraz z kształtką mocowano na głowicy dysz urządzenia pomiarowego. Doszczelnienie tulei do dyszy zrealizowano poprzez przekręcenie pokrętła/zacisku umieszczonego z boku urządzenia. Kolejne uruchomienie aparatu było realizacją właściwego pomiaru i pozwoliło na odczytanie przepuszczalności badanego materiału. Wartość przepuszczalności odczytano na odpowiadającej rozmiarowi dyszy podziałce w $\text{m}^2/\text{Pa} \cdot \text{s}$. Wynik oznaczenia P^u stanowiła średnia arytmetyczna z trzech pomiarów [24,161].

Ścieralność
w stanie
utwardzonym
(S^u)

Badanie ścieralności zostało wykonane na aparacie typu LS Instytutu Odlewnictwa, Zakład doświadczalny, (Kraków, Polska) - (rys. 6.7a). Urządzenie przed pomiarem zostało wypoziomowane. Przed oznaczeniem ścieralności zważono z dokładnością do 0,01g znormalizowaną kształtkę walcową w stanie suszonym. Następnie umieszczono próbkę na rolkach aparatu LS i uruchomiono napęd rolek. Ruch obrotowy rolek przenoszony był na leżącą na rolkach analizowaną kształtkę. Prędkość obrotowa aparatu wynosiła 1 obr/s. Oznaczenie wykonano bez użycia lampy promiennikowej. Badanie trwało trzy minuty. Pozostałą po badaniu kształtkę ponownie zważono z taką samą dokładnością, jak to zrealizowano za pierwszym razem, a uzyskany wynik podstawiono do wzoru:

$$S^u = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \cdot 100\%$$

gdzie:

Q_1 -masa kształtki przed badaniem, g;

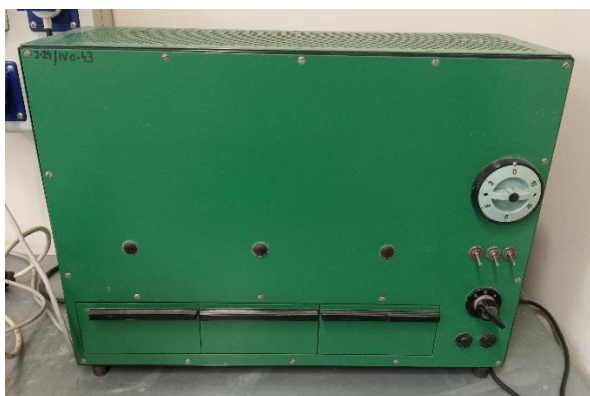
Q_2 – masa kształtki po badaniu, g.

Wynik oznaczenia S^u stanowiła średnia arytmetyczna z trzech pomiarów [24,162].

Wytrzymałość
na ściskanie
w stanie
utwardzonym
(R_c^u)

Oznaczenie wytrzymałości na ściskanie R_c^u wykonano na znormalizowanych próbkach walcowych w stanie suszonym, na aparacie do oznaczania wytrzymałości mas formierskich LRuE-2e firmy Multiserw Morek (Marcyporęba, Polska) - (rys. 6.7b). Pomiar polegał na umieszczeniu kształtki pomiędzy przystawkami bezpośrednio umocowanymi do dźwigni uchwytów (w osiach odpowiadających określonemu dla próbki zakresowi pomiarowemu) lub też pomiędzy szczękami ściskającymi specjalnej przystawki, służącej do oznaczania próbek z najwyższego zakresu pomiarowego R_c VI, utwierdzonej pod dźwignią uchwytów. Montaż kształtki polegał na umiarkowanym dociśnięciu próbki za pomocą śruby dociskowej. Średnica przystawek i szczęk dostosowana była do średnicy próbki walcowej. Dalej

	<p>wybrano odpowiedni zakres pomiarowy i wykonano oznaczenie. W trakcie pomiaru wywierany był osiowy nacisk na próbkę, aż do momentu zniszczenia kształtki. Otrzymany w ten sposób wynik odczytano na rejestratorze. Wartość była podana w MPa. Wynik oznaczenia R_c^u stanowiła średnia arytmetyczna z trzech pomiarów [24,159].</p>
<p>Wytrzymałość na zginanie w stanie utwardzonym (R_g^u)</p>	<p>Oznaczenie wytrzymałości na zginanie R_g^u wykonano na znormalizowanych próbkach podłużnych w stanie suszonym, za pomocą aparatu do oznaczania wytrzymałości mas formierskich LRuE-2e (rys. 6.7b). Pomiar polegał na umieszczeniu kształtki na odpowiedniej przystawce, którą zamontowano na podstawie aparatu. Konstrukcyjnie przystawka posiadała dwa punkty podparcia na obu końcach. Nad dolną przystawką zamocowano w dźwigni uchwytów górną przystawkę. Górna przystawka wyznaczyła punkt przyłożenia siły podczas pomiaru. Geometrycznie kształt przystawek stanowił graniastosłup o podstawie prostokąta. W zależności od zastosowanego zakresu pomiarowego przystawki mocowano w ściśle określonych osiach (bazach). Montaż kształtki polegał na delikatnym dociśnięciu górnej przystawki (razem z dźwignią uchwytów) do próbki podłużnej. Kolejną czynnością było wybranie odpowiedniego zakresu pomiarowego i wykonanie badania. Pomiar polegał na osiowym wywieraniu nacisku pośrodku kształtki przez górną przystawkę do momentu przełamania próbki. Uzyskany wynik wyświetlony został na rejestratorze i był podany w MPa. Wynik R_g^u oznaczenia stanowiła średnia arytmetyczna z trzech pomiarów [24,159].</p>
<p>Wytrzymałość na rozciąganie w stanie utwardzonym (R_m^u)</p>	<p>Oznaczenie wytrzymałości na zginanie R_m^u wykonano na znormalizowanych próbkach ósemkowych (dog bone – ang.) w stanie suszonym za pomocą aparatu do oznaczania wytrzymałości mas formierskich LRuE-2e (rys. 6.7b). Przygotowanie do pomiaru zrealizowano umieszczając analizowaną kształtkę w odpowiednim uchwycie, znajdującym się z lewej strony dźwigni uchwytów, a dokładnie za osią układu dźwigniowego. Uchwyt konstrukcyjnie był podzielony na część górną, mocowaną do dźwigni uchwytów oraz dolną, mocowaną do podstawy aparatu. Kształtkę zamontowano delikatnie w szczękach obu przystawek, a następnie uchwyty umiarkowanie naciągnięto za pomocą śruby dociskowej dolnej przystawki. Dociągnięcie zrealizowano w taki sposób, aby kształtka była delikatnie naprężona pomiędzy przystawkami. Następnie wybrano odpowiedni zakres pomiarowy na aparacie i przeprowadzono pomiar. Oznaczenie polegało na osiowym rozciąganiu kształtki do momentu jej rozerwania. Wynik wyświetlony został na rejestratorze i był podany w MPa. Wynik oznaczenia stanowiła średnia arytmetyczna z trzech pomiarów [24,159].</p>



(a)



(b)

Rysunek 6.6. Aparaty przeznaczone do badania własności mas formierskich i rdzeniowych:

(a) suszarka pospieszna trójstanowiskowa typu Laps,

(b) aparat do przepuszczalności LPiR1



(a)



(b)

Rysunek 6.7. Aparaty przeznaczone do badania własności mas formierskich i rdzeniowych:

(a) aparat do oznaczania ścieralności typ LS,

(b) aparat do oznaczania wytrzymałości mas formierskich LRuE-2e [158]

Wpływ sposobu przygotowania masy, sporządzonej na bazie spoiwa ze słodu jęczmiennego ze względu na jej właściwości, został przedstawiony na rysunkach 6.8 - 6.12. W trakcie badań dla zachowania porządku zapisu, przyjęte zostały oznaczenia opisane poniżej. Oznaczenia w nawiasach **(K)** i **(Ł)** oznaczają odpowiednio: masę przygotowaną w mieszarce krążnikowej (K) oraz masę przygotowaną w mieszarce łopatkowej (Ł). Pozostałe oznaczenia w linii (według kolejności) **S1hM2S5WS0,5** określają:

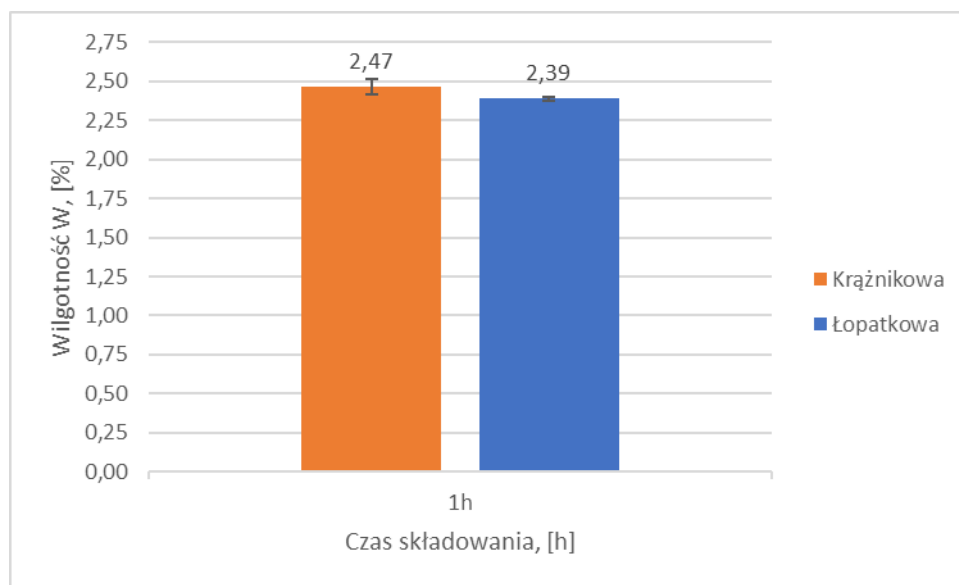
- **S** – litera określa rodzaj pomiaru, np. W – wilgotność, S – ścieralność, itp;

- **1h** – czas odstawienia, w eksperymencie zastosowano 1h i 24h;
- **M2** – oznaczenie własne rodzaju spoiwa na potrzeby badań;
- **S5** – ilość użytego spoiwa w %, w tym przypadku 5%;
- **WS0,5** – stosunek wodno-spoiwowy wynoszący dla tego przykładu 0,5 części wagowych;

czyli S1hM2S5WS0,5 – oznacza pomiar ścieralności po 1h odstawienia masy 2 (wybranej do badań) o stosunku wodno-spoiwowym 0,5.

Natomiast w niniejszej pracy dla przejrzystości zapisu, oznaczenia próbek uproszczono do niezbędnego minimum.

Na rysunku 6.8 przedstawiono wyniki zawartości wilgoci W przygotowanych mas, w zależności od zastosowanej mieszarki. Porównanie wykresów pokazuje, że występująca różnica zawartości wilgoci w obu masach przygotowanych w mieszarkach (K) i (Ł) nie jest duża, wynosi zaledwie 0,08%. Oznacza to, że masa przygotowana w mieszarce krążnikowej (K) ma wyższą zawartość wilgoci o 3% w stosunku do masy przygotowanej w mieszarce łopatkowej (Ł). Tak nieduża różnica w zawartości wilgoci pozwala przyjąć założenie, że sposób przygotowania masy nie wpływa znacząco na jej wilgotność. Natomiast sama różnica w zawartości wilgoci może być związana z tarciem, tzn. wielkością obszaru styku pracujących elementów, czyli obszaru występowania tarcia pomiędzy elementami mieszarki i składników przygotowywanej masy.

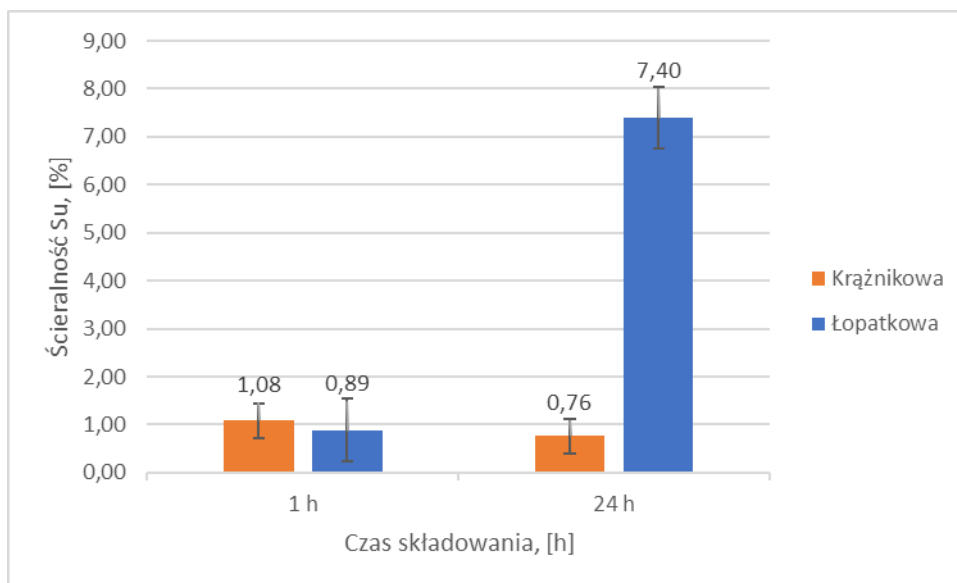


Rysunek 6.8. Wyniki pomiarów wilgotności W mas formierskich w zależności od wpływu sposobu przygotowania masy

Wyniki wpływu sposobu przygotowania materiału formierskiego na ścieralność w stanie utwardzonym S^u przedstawiono na rysunku 6.9. Porównanie otrzymanych wyników dla czasu odstawienia wynoszącego 1h wykazuje, że masa, którą przygotowano w mieszarce krążnikowej (K) charakteryzowała się większą o 18% ścieralnością w stosunku do masy sporządzonej w mieszarce łopatkowej (Ł). Przy nieznaczącej różnicy w zawartości wilgoci (3%) pomiędzy masami formierskimi sporządzonymi w dwóch różnych mieszarkach, trudno doszukiwać się analogii, że mniejsza jej zawartość w jednej z mas, mogła w tak znacznym stopniu wpłynąć na zwiększoną ścieralność. Wyjaśnienie tego mechanizmu wymaga przeprowadzenia analizy rozmieszczenia spoiwa w masie po procesie mieszania materiału formierskiego.

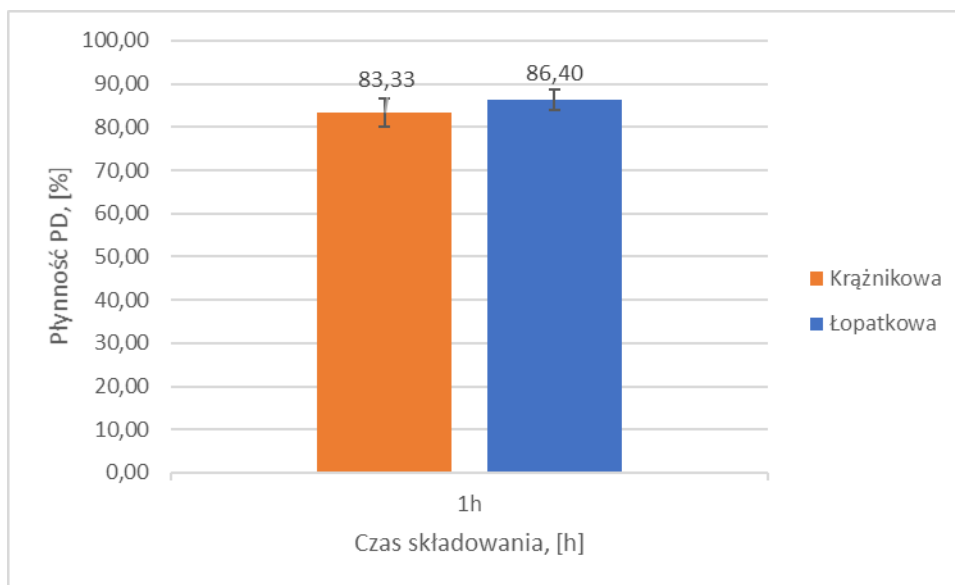
Wyniki S^u otrzymane dla czasu odstawienia wynoszącego 24h były zgoła odmienne. Zaobserwowano dużą różnicę pomiędzy zastosowanymi mieszarkami. W tym oznaczeniu mniejszą ścieralność wykazała masa sporządzona w mieszarce krążnikowej (K). Ścieralność w przypadku masy z mieszarki łopatkowej (Ł) była większa o 874% w porównaniu do masy sporządzonej w mieszarce krążnikowej (K). Tak duża dysproporcja związana była z degradacją mostków łączących ziarna osnowy, która zaistniała w trakcie odstawienia badanego materiału w komorze klimatycznej. Warunki odstawienia próbek w komorze przedstawiały się następująco: temperaturę ustawiono na 20°C, a wilgotność powietrza na 40%.

Natomiast wzajemne porównanie wyników dwóch czasów odstawienia dla tych samych mieszarek wykazało różne wyniki. W przypadku mieszarki krążnikowej (K) zaobserwowano spadek ścieralności o 30%, dla czasu odstawienia 24h względem 1h. Z kolei porównanie mas przygotowanych w mieszarce łopatkowej wykazało, że nastąpił wzrost ścieralności o 731% w przypadku masy odstawionej na 24h w stosunku do masy 1h. Oznacza to, że mostki łączące uległy znacznemu osłabieniu, ponieważ produkty skrobiowe wykazują zdolność do absorpcji wilgoci z otoczenia [163,164]. Zwiększenie zawartości wilgoci najprawdopodobniej spowodowało osłabienie lub wręcz rozmycie części mostków wiążących ziarna osnowy. Natomiast zwiększona wilgotność, która przyczyniła do powstania wiązań van der Waalsa (pomiędzy atomami wody), nie była w stanie skompensować osłabienia mostków wiążących ze spoiwa.



Rysunek 6.9. Wyniki pomiarów ścieralności mas formierskich w stanie utwardzonym S^u w zależności od wpływu sposobu przygotowania masy

Rezultaty oznaczenia płynności P_D przedstawiono na rysunku 6.10. Wynika z nich, że masa przygotowana w mieszarce łopatkowej (Ł) uzyskała płynność większą o 2% w stosunku do masy z mieszarki krążnikowej (K). Różnica pomiędzy otrzymanymi wynikami nie była duża, jednakże większa płynność masy przygotowanej w mieszarce (Ł) mogła stanowić przyczynę uzyskania większego stopnia zagęszczenia tejże masy. Z kolei większy stopień zagęszczenia masy z mieszarki (Ł) stanowił powód otrzymania gorszej przepuszczalności w stosunku do masy z mieszarki (K), co zostało odnotowano w próbie przepuszczalności - rysunek 6.11. Dobra płynność, mas ze słodem jęczmiennym, wiąże się pośrednio także z możliwością otrzymania powierzchni o mniejszej chropowatości zewnętrznej odlewu. Jednakże może być też przyczyną powstania niezgodności odlewniczych związanych właśnie z gorszą przepuszczalnością masy formierskiej.



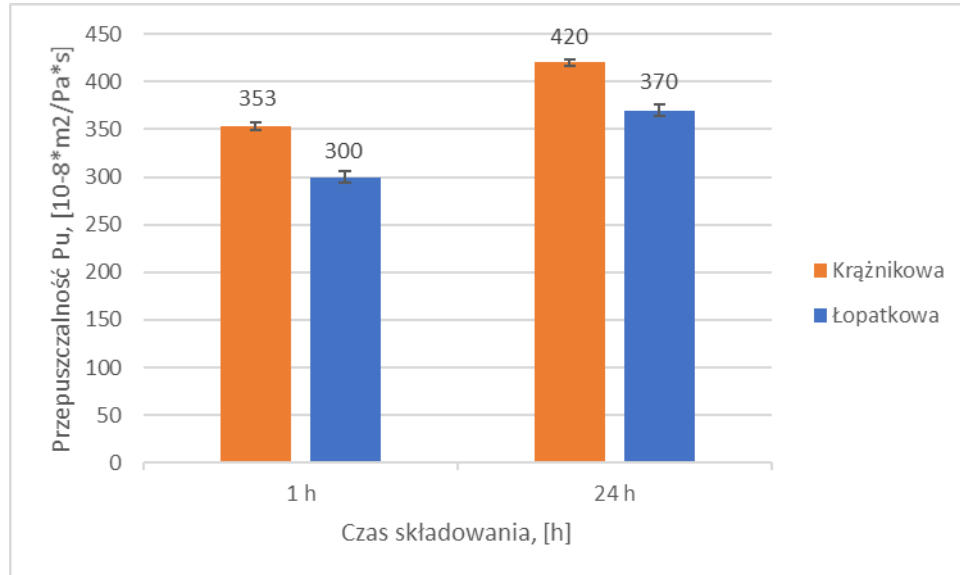
Rysunek 6.10. Wyniki pomiarów płynności P_D mas formierskich, w zależności od wpływu sposobu przygotowania masy

Wspomniane wyżej wyniki przepuszczalności mas w stanie utwardzonym P^u zostały przedstawione poniżej na rysunku 6.11. Analiza wykresu przedstawia spadek przepuszczalności w masie, która została sporządzona w mieszarce łopatkowej (Ł) względem masy przygotowanej w mieszarce krążnikowej (K). Pomiarów przepuszczalności dokonano dla dwóch czasów odstawienia wynoszących 1 i 24 godziny. Dla ułatwienia zapisu zastosowano oznaczenie angielskie „h” od ang. *hour* – godzina.

W przypadku czasu wynoszącego 1h różnica pomiędzy wynikami oznaczenia wyniosła 53 [$10^{-8} \cdot \text{m}^2/\text{Pa} \cdot \text{s}$]. Oznaczało to, że przepuszczalność masy z mieszarki łopatkowej (Ł) była mniejsza od krążnikowej (K) o 15%. Natomiast dla czasu odstawienia wynoszącego 24h różnica w wynikach przepuszczalności wyniosła 50 [$10^{-8} \cdot \text{m}^2/\text{Pa} \cdot \text{s}$], co dla tego przedziału wyników stanowiło spadek P^u o 12% masy z mieszarki łopatkowej (Ł) względem krążnikowej (K). Na różnice wyników wpłynęła lepsza płynność mas z mieszarek łopatkowych (Ł), która została opisana powyżej.

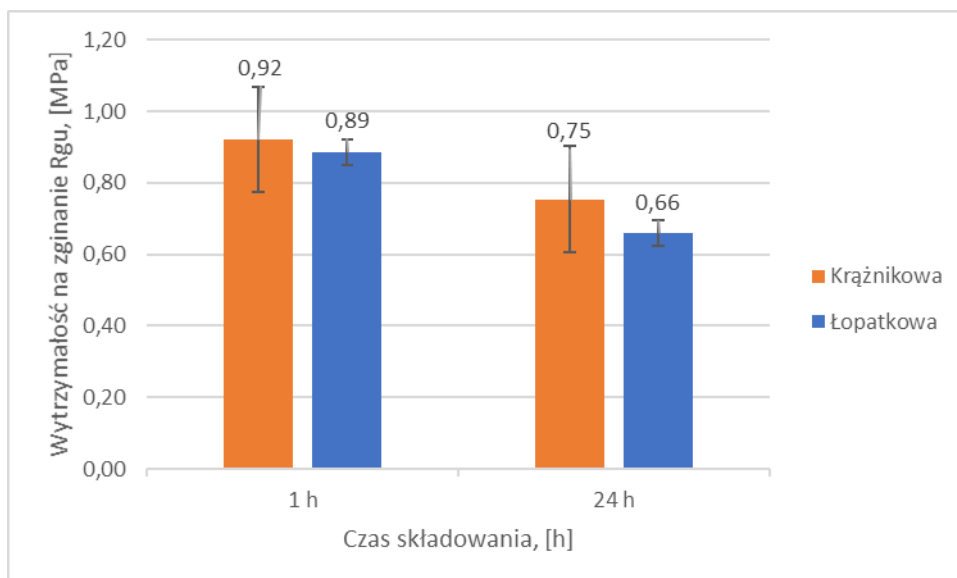
Z kolei przy porównaniu mas wykonanych w tej samej mieszarce, zauważono pewną prawidłowość, którą stanowił podobny liczbowo wzrost przepuszczalności w obu przypadkach wynoszący około 70 jednostek. Dla mieszarki krążnikowej (K) było to 67 [$10^{-8} \cdot \text{m}^2/\text{Pa} \cdot \text{s}$], co stanowiło wzrost przepuszczalności o 19%, przy porównaniu czasów odstawienia 24h względem 1h. W przypadku mieszarki łopatkowej (Ł) różnica wyniosła dokładnie 70 [$10^{-8} \cdot \text{m}^2/\text{Pa} \cdot \text{s}$], co spowodowało wzrost o 23% dla odstawienia 24h względem 1h. Efekt polepszenia przepuszczalności mógł być spowodowany nawilżeniem kształtek w komorze

klimatycznej, co w efekcie doprowadziło do pojawienia się wiązań van der Waalsa pomiędzy ziarnami masy. W efekcie pojawienia się wspomnianych wiązań, mogła ulec zmniejszeniu liczba niezwiązanych ziaren wewnątrz analizowanych kształtek.



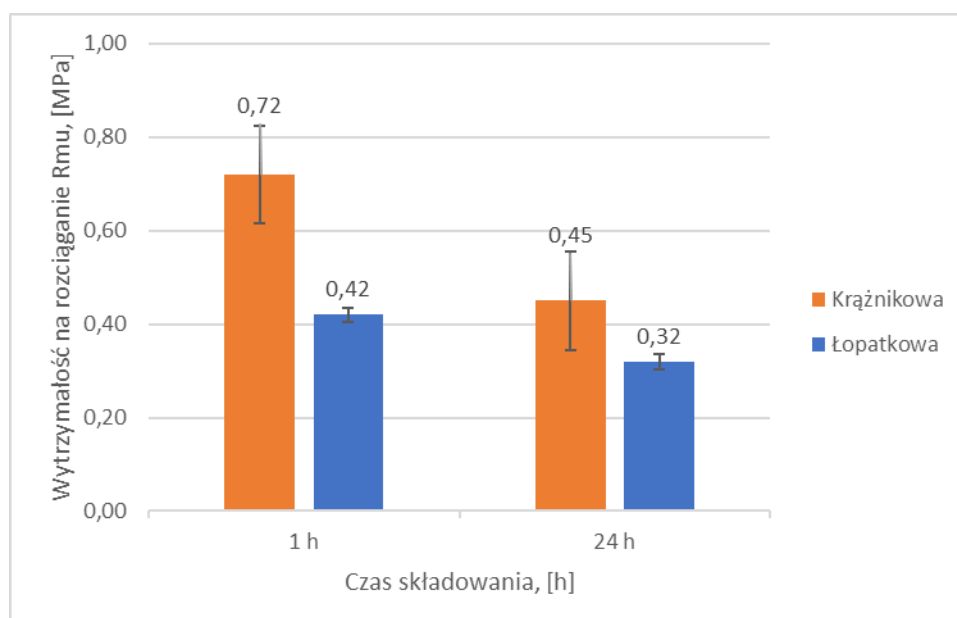
Rysunek 6.11. Wyniki pomiarów przepuszczalności mas formierskich w stanie utwardzonym P^u w zależności od wpływu sposobu przygotowania masy

Wyniki wytrzymałości na zginanie mas w stanie utwardzonym R_g^u przedstawiono na rysunku 6.12. Podobnie jak w przypadku oznaczeń dotyczących ścieralności, pomiarów R_g^u dokonano dla dwóch czasów odstawienia, wynoszących 1h i 24h. Analiza wykresów wskazuje na spadek wytrzymałości mas przygotowanych w mieszarce łopatkowej (Ł) względem mieszarki krążnikowej (K) dla obu czasów odstawienia. W przypadku czasu odstawienia wynoszącego 1h, wspomniany spadek wyniósł 3%, a dla czasu odstawienia 24h wyniósł 12%. Trend spadkowy wystąpił także przy porównaniu wyników wytrzymałości R_g^u mas wykonanych w tej samej mieszarce, ale przy różnych czasach odstawienia, zarówno dla mieszarki krążnikowej (K), jak i łopatkowej (Ł). Wyniki uzyskane w przypadku czasu odstawienia 24h dla mieszarki krążnikowej (K) były mniejsze o 18%, w stosunku do czasu odstawienia wynoszącego 1h, a dla mieszarki łopatkowej (Ł) różnica ta wyniosła 26%.



Rysunek 6.12. Wyniki pomiarów wytrzymałości na zginanie mas formierskich w stanie utwardzonym R_g^u w zależności od wpływu sposobu przygotowania masy

Wyniki wytrzymałości na zginanie w stanie utwardzonym R_m^u przedstawiono na rysunku 6.13. Podobnie, jak to miało miejsce w przypadku R_g^u , nastąpił spadek wartości wytrzymałościowych w przypadku mieszarki łopatkowej (Ł) względem krążnikowej (K) dla obu czasów odstawienia. Dla czasu 1h wyniósł on 42%, a dla 24h - 29%.



Rysunek 6.13. Wyniki pomiarów wytrzymałości na rozciąganie mas formierskich w stanie utwardzonym R_m^u w zależności od wpływu sposobu przygotowania masy

Porównanie wyników R_m^u mas wykonanych w tej samej mieszarce charakteryzował spadek wytrzymałości dla czasu odstawienia 24h względem 1h. Dla mieszarki krążnikowej (K) spadek wyniósł 38%, a dla łopatkowej (Ł) 24%. Przyczyny spadku wytrzymałości R_m^u i R_g^u są takie same, jak w przypadku ścieralności.

Na podstawie otrzymanych wyników przepuszczalności, wytrzymałości na zginanie oraz rozciąganie, do dalszych badań wytypowano mieszarkę krążnikową. Otrzymane i przedstawione wyżej wyniki mas z mieszarki (K) były korzystniejsze od wyników mas z mieszarki łopatkowej (Ł).

6.3. Wpływ temperatury utwardzania na właściwości masy formierskiej

W eksperymencie przeprowadzono badania dla czterech temperatur suszenia:

- 130°C,
- 150°C,
- 180°C,
- 210°C.

W celu jak najlepszego zweryfikowania domniemanego wpływu temperatury suszenia na właściwości masy ze słodem jęczmiennym, wprowadzono dodatkową zmienną w procesie suszenia. Zmienną tą były cztery czasy suszenia. Dla potrzeb eksperymentu wyznaczono określone czasy:

- 30 min,
- 60 min,
- 90 min,
- 120 min.

Wyniki jakie uzyskano, czyli wpływ temperatury oraz czasu suszenia na własności masy formierskiej, zostały przedstawione na rysunkach 6.14 – 6.18. Analizie poddano masę o następującym składzie:

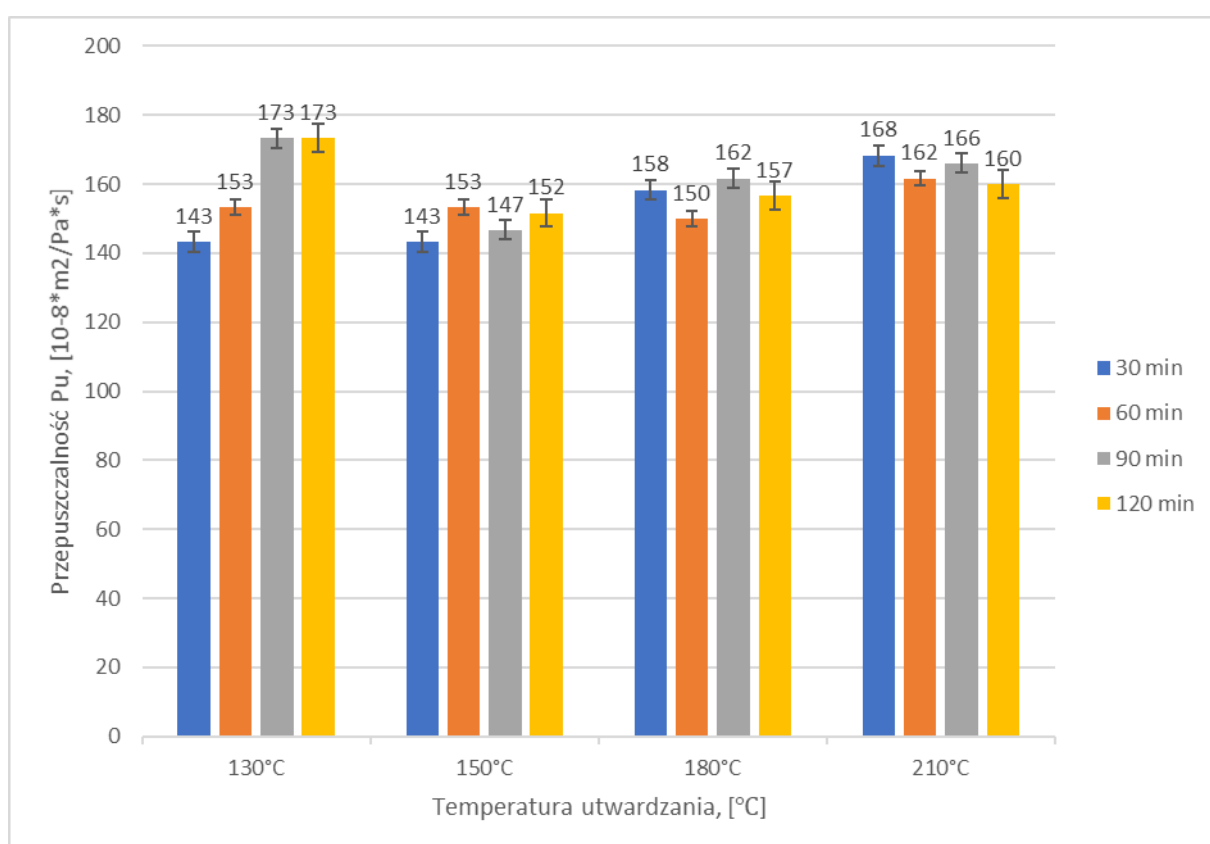
- 95% piasku kwarcowego (piasek średni),
- 5% spoiwa (analizowany sól jęczmienny),

oraz o stosunku wodno-spoiwowym WS 2:1. Zwiększenie stosunku WS związane było z założeniem, że większe nasycenie wodą przygotowywanej masy formierskiej pozwoli zasymulować sytuację ewentualnego przewilżenia masy, jakie może mieć miejsce w przemyśle oraz, że większe nasycenie wodą pozwoli na dokładne (lepsze) rozpuszczenie skrobi w masie

formierskiej [165]. W nawiązaniu do poprzednich analiz dla każdego oznaczenia przygotowywano 5 kg masy. Do przygotowania mas zastosowano laboratoryjną mieszarkę krążnikową. Podczas całego cyklu badań nie wykonano analizy sitowej zastosowanych piasków, natomiast oparto się na charakterystyce podanej przez producentów.

W trakcie wykonania oznaczeń zaobserwowano występowanie wzajemnej zależności pomiędzy temperaturą, a czasem suszenia, dlatego obie wymienione wielkości, były analizowane razem.

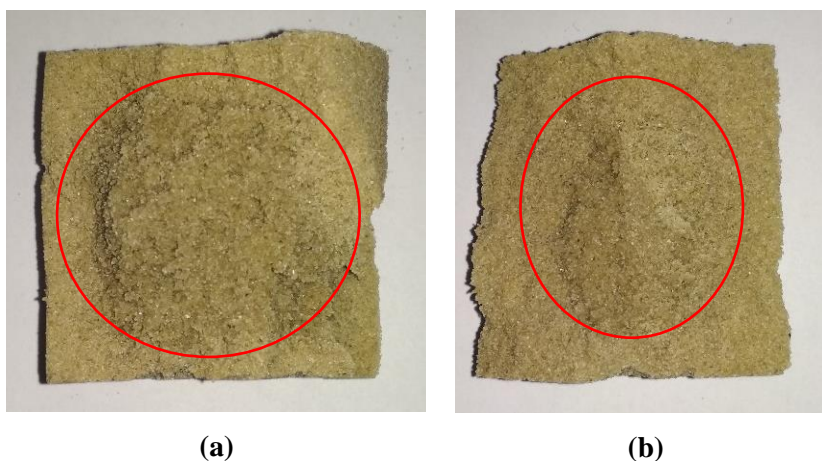
Rysunek 6.14 przedstawia wpływ temperatury suszenia na przepuszczalność masy formierskiej w stanie utwardzonym P^u .



Rysunek 6.14. Wyniki pomiarów przepuszczalności mas formierskich w stanie utwardzonym P^u w zależności od wpływu czasu i temperatury suszenia

Rozpatrując czas suszenia 30 min dla analizowanego zakresu temperatur 130-210°C najlepszą przepuszczalność uzyskano dla masy suszonej w temperaturze 210°C. Świadczyć to może o całkowitym związaniu i utwardzeniu ze sobą składników masy. Natomiast w niższej temperaturze suszenia oraz w omawianym czasie 30 min, kształtki nie uległy całkowitemu utwardzeniu i wysuszeniu. Przykład stanowiły próbki (walcowe) utwardzane w temperaturze

130°C. Okazało się, że wybrana temperatura była zbyt niska dla całkowitego wysuszenia próbki, oraz że czas ekspozycji na temperaturę był za krótki. Przedstawiona sytuacja wystąpiła w przypadku dwóch czasów suszenia: 30 min i 60 min. Na rysunku 6.15 przedstawiono przełomy kształtek, na których środkowa część każdej z zaprezentowanych próbek pozostała wilgotna. Podobna sytuacja została zaobserwowana w przypadku próbek suszonych w temperaturze 150°C przez okres 30 min. Środek tych próbek także pozostał wilgotny.



Rysunek 6.15. Przełom próbki suszonej w temp 130°C przez czas: (a) 30 min i (b) 60 min

W przypadku suszenia w temperaturze 130°C, optymalny okazał się dopiero czas 90 min, który pozwolił na kompletne utwardzenie kształtek. Wydłużenie czasu suszenia do 120 min w temperaturze 130°C, nie wpłynęło na poprawę wyników przepuszczalności względem 90 min. Natomiast w przypadku pozostałych temperatur utwardzania/suszenia, czyli 180 i 210°C, czas 30 min okazał się wystarczający do pełnego wysuszenia i utwardzenia całej objętości analizowanych kształtek.

Statystycznie wzrost temperatury suszenia dla czasu wynoszącego 30 min, wpłynął na wzrost przepuszczalności. Dla celów porównawczych wyniki utwardzania w temperaturze 130°C stanowiły punkt odniesienia dla pozostałych temperatur utwardzania. Wyniki przepuszczalności w omawianym przedziale czasowym utwardzania (30 min) dla temperatur 130°C i 150°C były takie same. Wzrost przepuszczalności nastąpił dopiero w temperaturze 180°C i wyniósł 10%. Natomiast w przypadku temperatury 210°C wzrost ten wyniósł 17%.

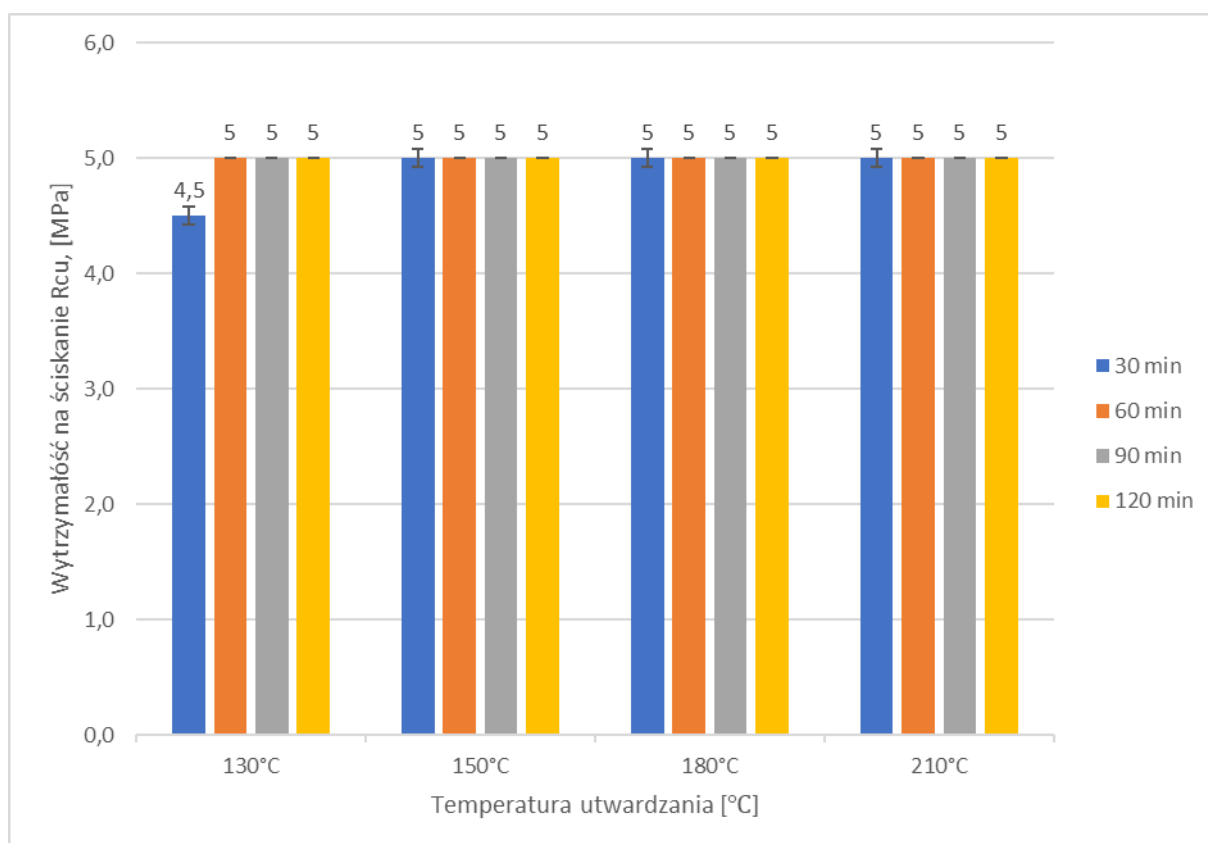
Analiza czasu suszenia wynoszącego 60 min wykazała, że był on wystarczający, aby całkowicie utwardzić/wysuszyć próbki dla zakresu temperatur 150-210°C. Sytuacja dotycząca temperatury 130°C została opisana powyżej. Wynik oznaczenia przepuszczalności, dla omawianego czasu utwardzania 60 min, w przypadku temperatury 150°C okazał się taki sam,

jak dla temperatury 130°C. Natomiast dla kolejnego progu temperaturowego utwardzania wynoszącego 180°C, nastąpił spadek przepuszczalności o 2% względem bazowej temperatury 130°C. Odwrotna sytuacja zaistniała w odniesieniu do temperatury utwardzania wynoszącej 210°C, gdyż odnotowano wzrost, który wyniósł 6%.

W przypadku czasu utwardzania wynoszącego 90 min wykazano, że najlepszą przepuszczalność uzyskano dla masy utwardzanej w temperaturze 130°C. Próg ten stanowił bazę porównawczą dla kolejnych wyników, tak jak to miało miejsce w poprzednich oznaczeniach. W przypadku trzech następnych analizowanych progów temperaturowych, w jakich były utwardzane próbki, odnotowano spadek przepuszczalności. Dla temperatury 150°C spadek przepuszczalności wyniósł 15%, dla 180°C - 6%, a dla 210°C - 4%. Oznaczało to, że po początkowym spadku przepuszczalności w temperaturze 150°C, nastąpił jej wzrost w 180°C i 210°C względem drugiego progu grzania.

Analiza ostatniego rozpatrywanego w eksperymencie czasu utwardzania wynoszącego 120 min wykazała, że najlepszy wynik w tym przedziale czasowym uzyskano także w temperaturze 130°C. Utwardzanie w kolejnych progach temperaturowych eksperymentu, doprowadziło do powtórzenia sytuacji dotyczącej początkowego spadku przepuszczalności, by w kolejnych progach nastąpiła poprawa. Wspomniany spadek przepuszczalności w temperaturze 150°C wyniósł 12%, w temperatury 180°C - 9%, a w przypadku temperatury 210°C - 8%, w porównaniu do progu 130°C.

Wyniki wytrzymałości na ściskanie mas formierskich w stanie utwardzonym R_c^u przedstawiono na rysunku 6.16. W przypadku tego oznaczenia osiągnięto poza jednym wyjątkiem wartości maksymalne dla maszyny wytrzymałościowej, czyli wartości powyżej 5 MPa Tylko w przypadku temperatury 130°C i czasu suszenia wynoszącego 30 min uzyskano gorszy wynik w stosunku do pozostałych oznaczeń. W tym konkretnym przypadku środkowa część kształtki pozostała wilgotna i nieutwardzona. Nieutwardzoną na wskroś kształtkę przedstawiono na rysunku 6.15a.



Rysunek 6.16. Wyniki pomiarów wytrzymałości na ściskanie mas formierskich w stanie utwardzonym R_c^u w zależności od wpływu czasu i temperatury suszenia

Wyniki dotyczące wytrzymałości na zginanie mas formierskich w stanie utwardzonym R_g^u przedstawiono na rysunku 6.17. Zauważalny jest trend wzrostu wytrzymałości na zginanie wraz ze wzrostem czasu i temperatury utwardzania. Pomędzy poszczególnymi zakresami występują wahania, co może być związane z charakterystyką badanego materiału, czyli niejednorodnością masy formierskiej (osnowy piaskowej) wykorzystanej w badaniach.

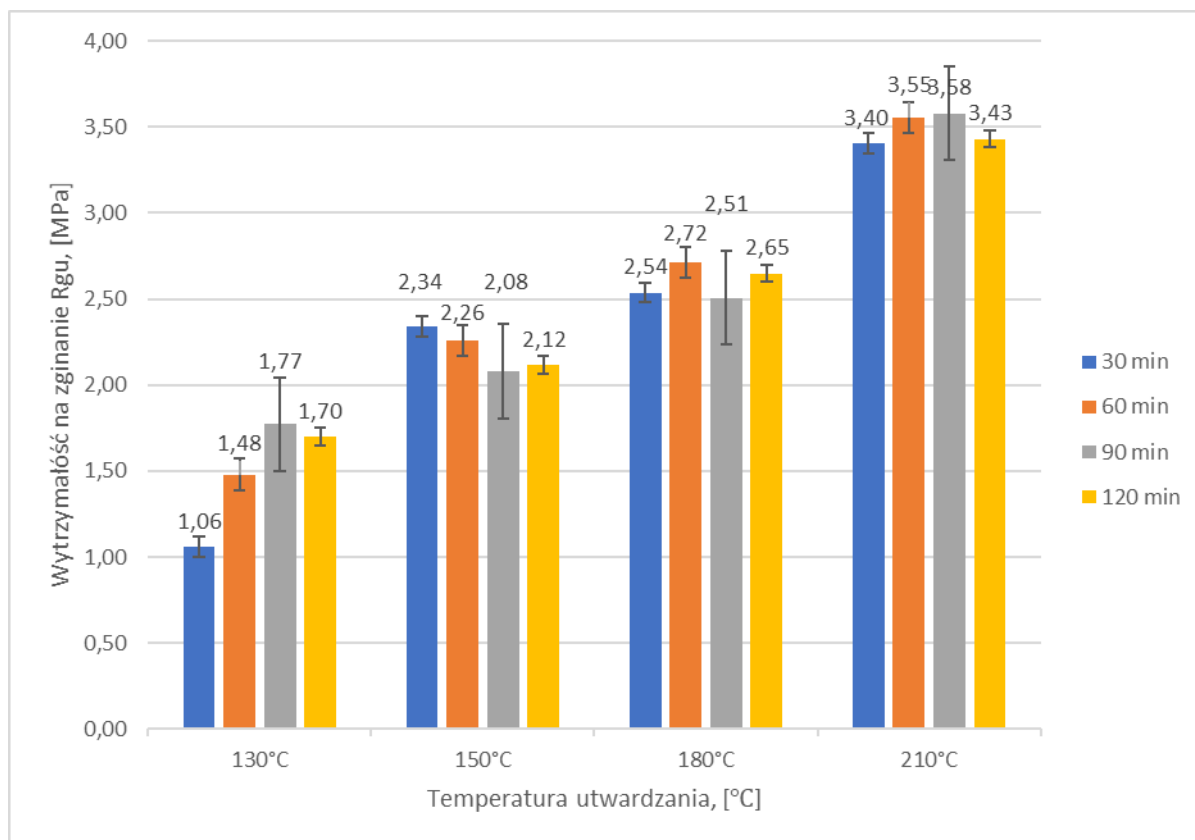
Analiza czasu utwardzania 30 min przedstawia wzrost wytrzymałości na zginanie, który zarejestrowany został przy zmianie temperatury utwardzania na wyższą od poprzedniej. Do celów porównawczych ustalono temperaturę bazową, do której odwoływano się przy kolejnych oznaczeniach. Temperatura bazowa w tym oznaczeniu została ustalona na poziomie pierwszego progu, czyli dla 130°C. W tej temperaturze osiągnięto średnią wyników R_g^u wynoszącą 1,06 MPa. Wspomniany wzrost R_g^u , charakterystyczny dla tej analizy, pomiędzy temperaturą 130°C i 150°C wyniósł 121%, a średnia wyników dla temperatury 150°C wyniosła 2,34 MPa. Trzeci próg temperaturowy, czyli 180°C zastosowany w eksperymencie pozwolił na osiągnięcie wartości R_g^u wynoszącej 2,54 MPa, co stanowiło wzrost o 140% w stosunku do

bazy. Natomiast wzrost wytrzymałości na zginanie na czwartym progu temperaturowym 210°C wyniósł 221%, osiągnąwszy wartość 3,40 MPa.

Porównanie wyników dla czasu utwardzania wynoszącego 60 min zostało opisane poniżej. Baza, czyli 130°C, posiadała wytrzymałość na poziomie 1,48 MPa. Drugi próg temperaturowy 150°C z wynikiem 2,26 MPa, zanotował wzrost wynoszący 53%. Trzeci zakres temperatury utwardzania 180°C osiągnął wynik 2,72 MPa, co dało wzrost o 84%. Natomiast na czwartym progu utwardzania 210°C, którego średnia wyników wyniosła 3,40 MPa, zanotowano wzrost o 140% w stosunku do bazy.

Analiza kolejnego czasu utwardzania dotyczyła czasu 90 min. W temperaturze utwardzania wynoszącej 130°C osiągnięto wynik R_g^u wynoszący 1,77 MPa. Wynik ten osiągnął najwyższą wartość dla tego zakresu temperatury oraz stanowił punkt odniesienia dla omawianego porównania. W temperaturze utwardzania 150°C osiągnięto wartość 2,08 MPa, co oznaczało wzrost wytrzymałości o 18%. Utwardzanie w temperaturze 180°C pozwoliło na uzyskanie wytrzymałości rzędu 2,51 MPa i było równoznaczne ze wzrostem R_g^u o 42% względem pierwszego progu temperaturowego. Natomiast w czwartym progu temperatury 210°C, średnia wyników wyniosła 3,58 MPa, zanotowano wzrost o 102% w stosunku do bazy.

W przypadku czasu utwardzania wynoszącego 120 min, tak jak w poprzednich analizach, temperatura 130°C stanowiła punkt porównania. Uśredniona wartość wytrzymałości na zginanie, jaką odnotowano dla temperatury 130°C, wyniosła 1,70 MPa. Średnia wyników dla drugiego progu temperatury 150°C, wyniosła 2,12 MPa, co oznaczało wzrost o 25% względem bazy. W przypadku trzeciego progu temperatury 180°C, zarejestrowano wzrost o 56%, w stosunku do temperatury 130°C, a średnia wyników wyniosła 2,65 MPa. Średnia wartość wytrzymałości na zginanie dla temperatury 210°C, wyniosła 3,43 MPa, co oznaczało wzrost R_g^u o 102% w porównaniu do bazy.



Rysunek 6.17. Wyniki pomiarów wytrzymałości na zginanie mas formierskich w stanie utwardzonym R_g^u w zależności od wpływu czasu i temperatury utwardzania

Wyniki rozciągania mas formierskich w stanie utwardzonym R_m^u przedstawiono na rysunku 6.18. Porównanie wyników R_m^u i R_g^u wykazało analogię dotyczącą wzrostu wartości wytrzymałości wraz ze wzrostem temperatury i czasu suszenia.

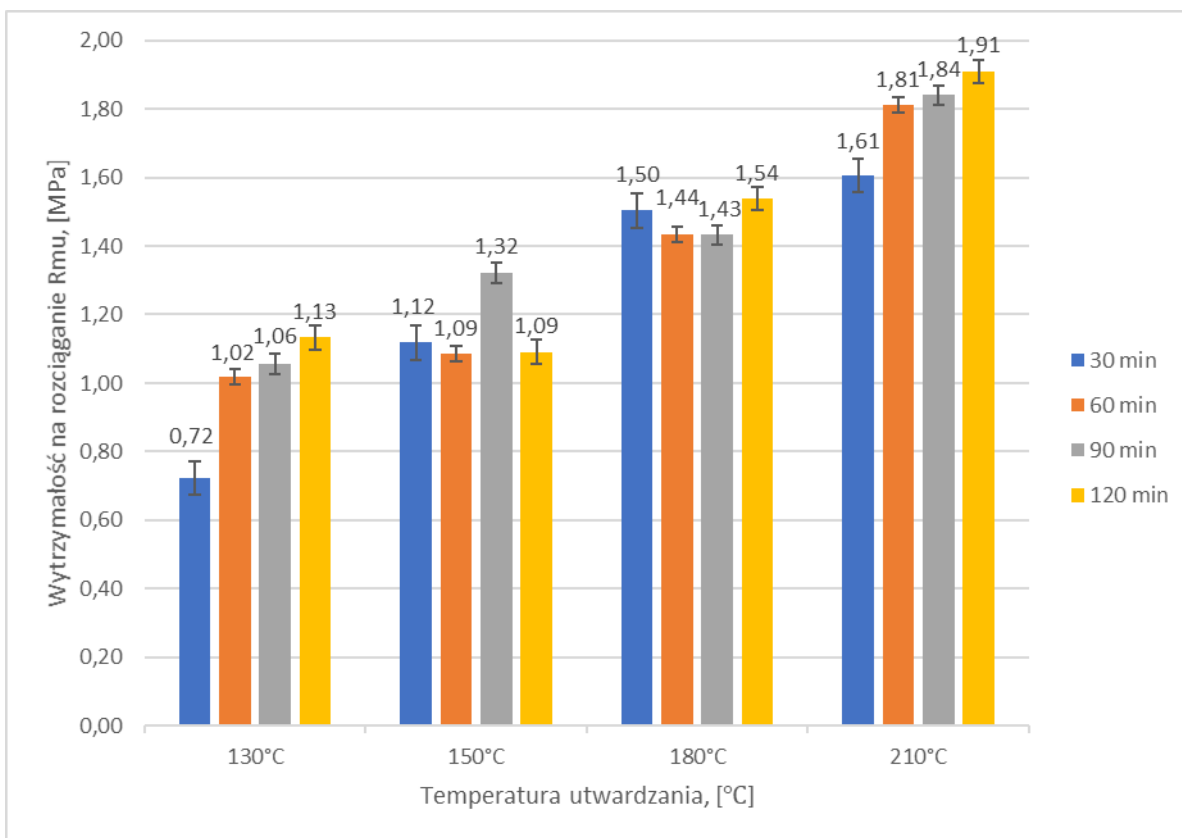
W przypadku utwardzania wynoszącego 30 min w temperaturze 130°C uzyskano średni wynik na poziomie 0,72 MPa. Tak, jak w poprzednich analizach, próg ten stanowił odniesienie porównawcze dla pozostałych oznaczeń tej próby. Dla kolejnego progu 150°C zarejestrowano wartość wytrzymałości na rozciąganie wynoszącą 1,12 MPa, co stanowiło wzrost wytrzymałości o 56%. Dla trzeciego progu temperaturowego - 180°C, uzyskano średnią wyników wynoszącą 1,50 MPa, co było równoznaczne ze wzrostem o 108%. Natomiast wynik uzyskany dla czwartego progu zastosowanej temperatury - 210°C, osiągnął wartość 1,61 MPa, co oznaczało wzrost R_m^u względem bazy o 124%.

Wynik bazowy czasu utwardzania wynoszącego 60 min zarejestrowany w temperaturze 130°C uzyskał wytrzymałość R_m^u bliską wartości 1,02 MPa. Następne oznaczenie przeprowadzone w temperaturze 150°C uzyskało średni wynik 1,09 MPa., co świadczyło o wzroście R_m^u o 7%. Dla trzeciego progu 180°C zanotowano wynik 1,44 MPa, co dało wzrost

o 41%. Z kolei w przypadku czwartego progu temperaturowego 210°C, otrzymano wynik pomiaru wynoszący 1,81 MPa, co oznaczało wzrost o 77% w stosunku do bazy.

Kolejnym odcinkiem czasowym analizowanym w badaniach był okres 90 min. W temperaturze 130°C osiągnięty wynik R_m^u wynosił 1,06 MPa. Tak, jak w poprzednich oznaczeniach stanowił punkt odniesienia dla omawianego porównania. W temperaturze utwardzania 150°C uzyskano wartość 1,32 MPa, co dawało wzrost wytrzymałości o 25%. Utwardzanie w temperaturze 180°C pozwoliło na uzyskanie wytrzymałości rzędu 1,43 MPa, co było równoznaczne ze wzrostem wytrzymałości o 35% względem pierwszego progu temperaturowego. Uśredniona wartość wytrzymałości na zginanie w temperaturze 210°C wyniosła 1,84 MPa, co oznaczało wzrost o 74%.

W przypadku czasu utwardzania 120 min, w temperaturze 130°C uzyskano wartość R_m^u wynoszącą 1,13 MPa i zgodnie z zachowanym porządkiem wynik tego zakresu stanowił punkt porównania dla pozostałych oznaczeń. Uśredniona wartość wytrzymałości na zginanie w temperaturze 150°C wyniosła 1,09 MPa. Taki wynik oznaczał spadek wytrzymałości na rozciąganie o 4%. Identyczna wartość utwardzania została osiągnięta dla czasu 60 min. Kolejny analizowany próg temperaturowy 180°C dał średni wynik 1,54 MPa. Oznaczało to, że wzrost w stosunku do bazy wyniósł 36%. Utwardzanie kształtek parametrami ostatniego progu temperaturowego, czyli temperaturą 210°C wykazało wzrost R_m^u o 69% w stosunku do wartości bazowej, a średni wynik tego oznaczenia wyniósł 1,91 MPa.



Rysunek 6.18. Wyniki pomiarów wytrzymałości na rozciąganie mas formierskich w stanie utwardzonym R_m^u w zależności od wpływu czasu i temperatury suszenia

Podsumowanie całości wykonanych oznaczeń dotyczących wpływu temperatury utwardzania na właściwości masy formierskiej pozwoliło stwierdzić, że czas i temperatura zgodnie z oczekiwaniami miały istotny wpływ na właściwości masy formierskiej. Zbyt krótki czas ekspozycji na temperaturę, jak wykazały wyniki eksperymentu, uniemożliwił utwardzenie całej objętości próbek, co wpłynęło na szereg własności masy. Istotnym czynnikiem była także temperatura utwardzania. Mianowicie, w niższej temperaturze otrzymano gorsze wyniki własności materiału w stosunku do mas utwardzanych w wyższej temperaturze. Jednakże utwardzanie w zbyt wysokiej temperaturze oraz zastosowanie zbyt długich czasów utwardzania, stwarzały możliwość termicznej degradacji spoiwa, co potwierdziła analiza termograficzna.

Na podstawie otrzymanych wyników do dalszych badań wybrano temperaturę suszenia/utwardzania wynoszącą 150°C oraz czas 1h. Wybór przedstawionego zakresu utwardzania uwarunkowany był możliwością całkowitego utwardzenia próbek przy zastosowaniu jak najniższej temperatury i czasu suszenia.

6.4. Wpływ stosunku wodno-spoiwowego na właściwości masy formierskiej

Mechanizm wiązania słoðu jęczmiennego nierozzerwalnie połączony jest z mechanizmem wiązania skrobi, która stanowi główny składnik słoðu. Proces „wiązania”, czyli żelowania skrobi, zajmuje badaczy od XIX wieku i od tego czasu był wielokrotnie analizowany, ale ze względu na stopień złożoności tego procesu, nie został do tej pory w pełni wyjaśniony. W związku z tym powstało kilka teorii opisujących mechanizm żelowania [166]. Sucha skrobia naturalnie występuje w postaci tzw. gałeczek skrobi [132]. Jej poszczególne cząsteczki tj. amylozy i amylopektyny, związane są ze sobą wiązaniami wodorowymi. Rozpuszczanie skrobi w zimnej wodzie, jak to zostało wspomniane w rozdziale 2, jest nieefektywne, a dla niektórych zastosowań wręcz bezcelowe. Dlatego, aby proces żelowania mógł się rozpocząć, skrobia jest podgrzewana w obecności wody. Proces ten określaný jest mianem kleikowania. W jego trakcie następuje absorpcja wody, a po osiągnięciu określonej temperatury następuje rozpad gałeczek skrobi, z których wypływa amyloza i amylopektyna. Temperatura kleikowania uzależniona jest od botanicznego pochodzenia skrobi [166]. Orientacyjna temperatura kleikowania to około 65-70°C [164]. W temperaturze kleikowania amyloza i amylopektyna wytwarzają w wodzie koloidalny roztwór i właśnie ten roztwór może posłużyć jako spoiwo do związania osnowy piaskowej, np.: w technologii mas formierskich lub technologii budowlanej [163,167]. Autorzy prac [166,167] zauważyli, że do osiągnięcia optymalnych własności mechanicznych próbek sporządzonych na bazie wspomnianego roztworu koloidalnego, potrzebny był określony stosunek wodno-spoiwowy, wynoszący przynajmniej 3:1, ponieważ bez odpowiedniej ilości wody nie następowało pełne uwodnienie gałeczek skrobi.

W celu utwardzenia sporządzonej na bazie słoðu jęczmiennego masy formierskiej - formy odlewniczej, suszy się ją w podwyższonej temperaturze. Powyżej 100°C suszona forma zaczyna ulegać dehydratacji. Natomiast rozkład skrobi następuje w zakresie 246,6°C do 366,5°C. W trakcie pirolizy skrobia zostaje przekształcona w dwutlenek węgla oraz wodę [168]. Piroliza to proces degradacji zachodzącej pod wpływem ciepła pod nieobecność tlenu [169]. W przypadku pirolizy słoðu jęczmiennego, czyli substratu, który tylko częściowo składa się ze skrobi, w formie odlewniczej powinny także pozostać związki mineralne zawarte w tym substracie [113]. Piroliza w warunkach odlewni nastąpi w trakcie zalania formy ciekłym stopem.

W nawiązaniu do wspomnianych badań [166,167] w poniższej pracy zrealizowano badania dotyczące wpływu określonego stosunku wodno-spoiwowego WS na właściwości

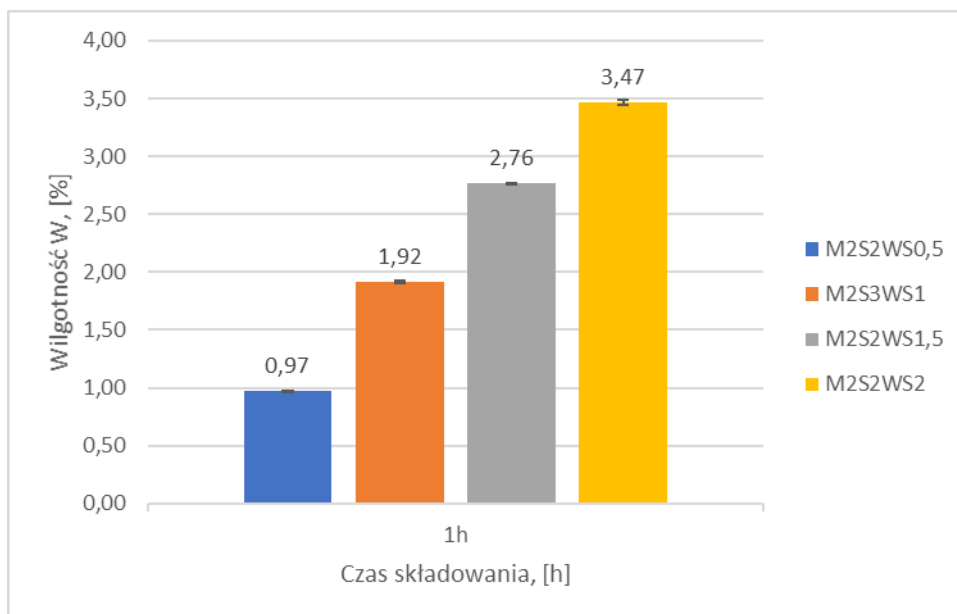
masy formierskiej. Wspomniany wpływ WS na właściwości masy formierskiej został przedstawiony na rysunkach 6.19 – 6.24. W toku badań analizie poddano 4 masy o różnym stopniu stosunku wodno-spoiwowego. W celu porównania przyjęto następujące oznaczenia:

1. **M2S2WS0,5** - dla masy o stosunku wodno-spoiwowym 0,5 części wagowych (0,5 wody do 1 spoiwa);
2. **M2S2WS1** - dla masy o stosunku wodno-spoiwowym 1 części wagowych (1 wody do 1 spoiwa);
3. **M2S2WS1,5** - dla masy o stosunku wodno-spoiwowym 1,5 części wagowych (1,5 wody do 1 spoiwa);
4. **M2S2WS2** - dla masy o stosunku wodno-spoiwowym 2 części wagowych (2 wody do 1 spoiwa).

Na rysunku 6.19 zaprezentowano różnice w zawartości wilgoci W pomiędzy poszczególnymi masami. Porównanie wykresów wykazało, że wraz ze wzrostem stosunku wodno-spoiwowego, nastąpił wzrost zawartości wilgoci. Do celów statystycznych pierwszy rozpatrywany próg o stosunku WS0,5 wybrano jako punkt odniesienia dla pozostałych analizowanych w podrozdziale stosunków wodno-spoiwowych. Pomędzy określonymi stosunkami WS otrzymany wzrost zawartości wilgoci przedstawiono poniżej:

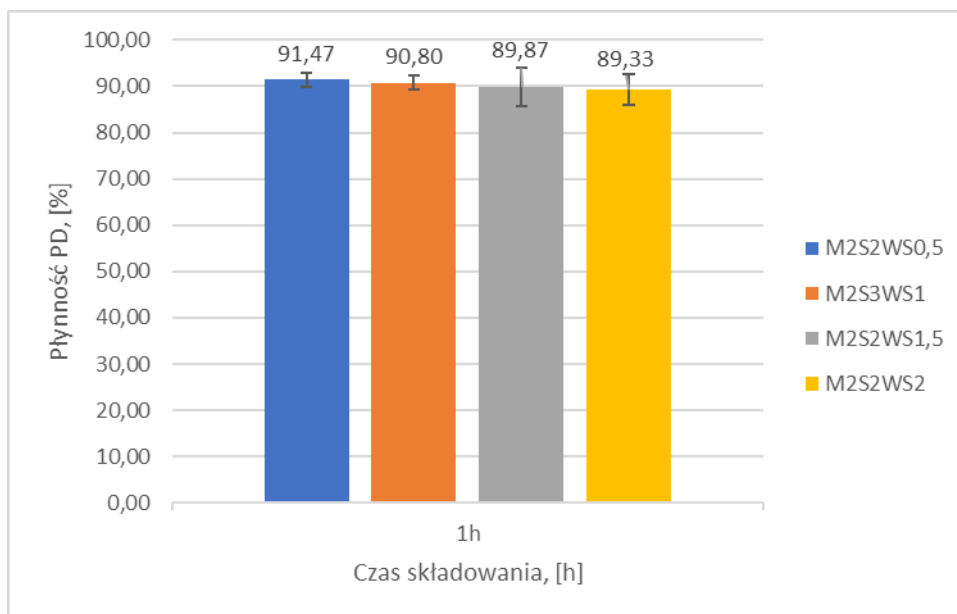
- WS0,5 do WS1 = 98%
- WS0,5 do WS1,5 = 175%
- WS0,5 do WS2 = 258%.

Zgodnie z przedstawionymi wartościami różnica w zawartości wilgoci była znaczna. Natomiast różnica pomiędzy kolejnymi progami WS była już mniejsza. Wzrost zawartości wilgoci pomiędzy WS0,5 i WS1 wyniósł 98% (jak wyżej). Następnie pomiędzy WS1 i WS1,5 wzrost wyniósł 39%, a pomiędzy WS1,5 i WS2 wyniósł 30%. Wszystkie oznaczenia zawartości wilgoci wykonano dla czasu składowania wynoszącego 1h.



Rysunek 6.19. Wyniki pomiarów wilgotności W mas formierskich w zależności od stosunku wodno-spoiwowego

Rezultaty oznaczenia płynności P_D przedstawiono na rysunku 6.20. Z analizy wykresów wynika, że nastąpił spadek płynności wraz ze wzrostem zawartości stosunku wodno-spoiwowego. Wykazana różnica pomiędzy skrajnymi wartościami nie była duża, ponieważ wyniosła 2,14. Oznaczało to, że w ujęciu statystycznym różnice pomiędzy poszczególnymi wynikami były także nieduże i oscylowały pomiędzy 1-2%. Dla celów statystycznych wyznaczono stosunek WS0,5 jako punkt odniesienia dla pozostałych oznaczeń. Każdy kolejny analizowany stosunek wodno-spoiwowy posiadał niższą płynność od bazowej. WS1 do WS0,5 wykazał spadek P_D o 1%. Z kolei WS1,5 i WS2 zanotowały wynik płynności mniejszy o 2% (każda z osobna) w stosunku do bazy. Przyczyny spadku płynności przy wzroście stosunku wodno-spoiwowego WS opisano w literaturze jako stosunek wodno-glinowy [24], który dotyczy mas wiązanych lepiszczem. Za przyczynę podano nasycenie wilgocią składników masy formierskiej.



Rysunek 6.20. Wyniki pomiarów płynności P_D mas formierskich w zależności od stosunku wodno-spoiwowego

Na rysunku 6.21 przedstawiono wpływ wzrostu stosunku wodno-spoiwowego na ścieralność mas w stanie utwardzonym S^u . W wyniku analizy danych zamieszczonych na wykresie, zaobserwowano wyraźny wpływ stosunku wodno-spoiwowego na ścieralność. Wykazano, że wraz ze wzrostem stosunku WS ścieralność zmalała. Zarejestrowany spadek ścieralności S^u został odnotowany dla czasu obu czasów składowania - 1h i 24h.

W trakcie badań próbek o stosunku WS0,5 nie wykonano pełnego cyklu oznaczenia ścieralności w przypadku obu czasów składowania, ponieważ analizowane próbki uległy zniszczeniu przed zakończeniem próby. Ewidentnie analizowany stosunek WS0,5 wykazał, że ilość wilgoci w masie była za skąpa, aby uwodnić i rozpuścić zawartą w słodzie jęczmiennym skrobię.

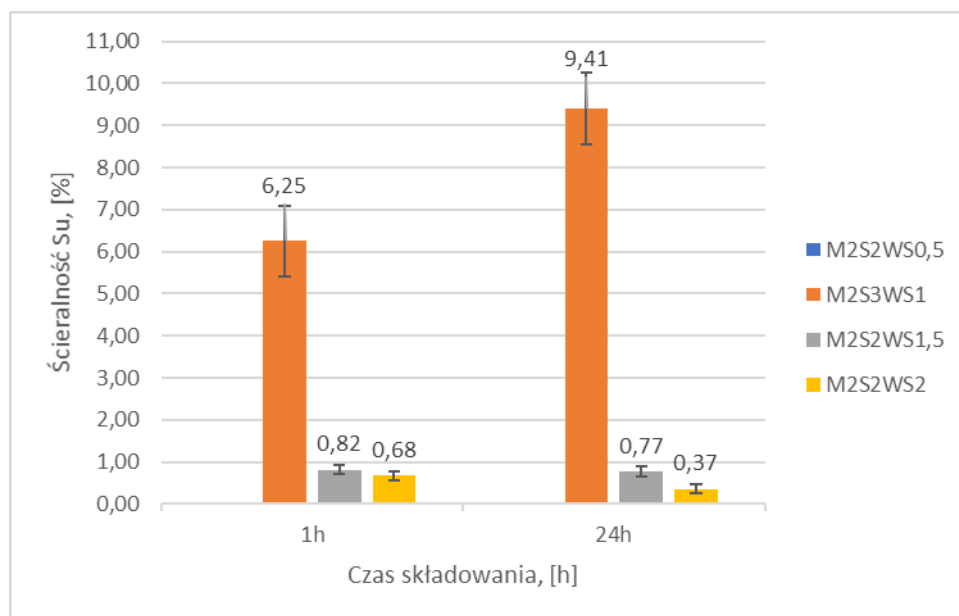
Pełny cykl oznaczenia ścieralności S^u wykonano dla stosunku WS1-WS2. Dla celów porównawczych wybrano stosunek WS1 dla obu czasów składowania.

W przypadku czasu składowania wynoszącego 1h otrzymano wartość ścieralności wynoszącą 6,25%. Dla stosunków WS1,5 i WS2 ścieralność wyniosła odpowiednio 0,82% oraz 0,68%. Oznaczało to spadek ścieralności pomiędzy WS1,5 do bazowego WS1 wyniósł 87%, a pomiędzy WS2 i WS1 o 89%.

Wyniki, które otrzymano dla czasu składowania wynoszącego 24h, wykazały podobny trend spadku ścieralności, jak wyniki czasu 1h. Próbka o stosunku WS0,5, jak wspomniano wyżej, również nie wytrzymała cyklu pomiarowego i uległa zniszczeniu. W przypadku pozostałych

analizowanych stosunków wodno-spoiwowych WS1-WS2, także zaobserwowano skokową zmianę zmniejszenia ścieralności przy wzroście stosunku WS. Jednakże wyjątek stanowiło oznaczenie WS1, w którym zarejestrowano wzrost ścieralności. Dla tej próby otrzymano średnią wyników ścieralności wynoszącą 9,41%. W ujęciu statystycznym omawiany wzrost S^u wyniósł 51% w stosunku do wyników czasu składowania przez 1h. Stosunek WS1 do WS1,5 oraz WS1,5 do WS2 wykazały zmniejszenie ścieralności. W przypadku WS1,5 przedstawiono zmniejszenie S^u o 92% względem WS1, a dla WS2 względem WS1 zmniejszenie ścieralności wyniosło 96%. Na podstawie otrzymanych wyników zaobserwowano, że składowanie w komorze klimatycznej, z jednym wyjątkiem, nie wpłynęło na pogorszenie ścieralności, a wręcz przeciwnie wpłynęło na zmniejszenie ścieralności.

Następnie porównano pozostałe wyniki mas formierskich o tym samym stosunku WS ale różnym czasem składowania, czyli 24h do 1h. W przypadku stosunku WS1,5 wykazano spadek S^u o 6%, a w przypadku dla stosunku WS2 nastąpiło zmniejszenie ścieralności o 46%.



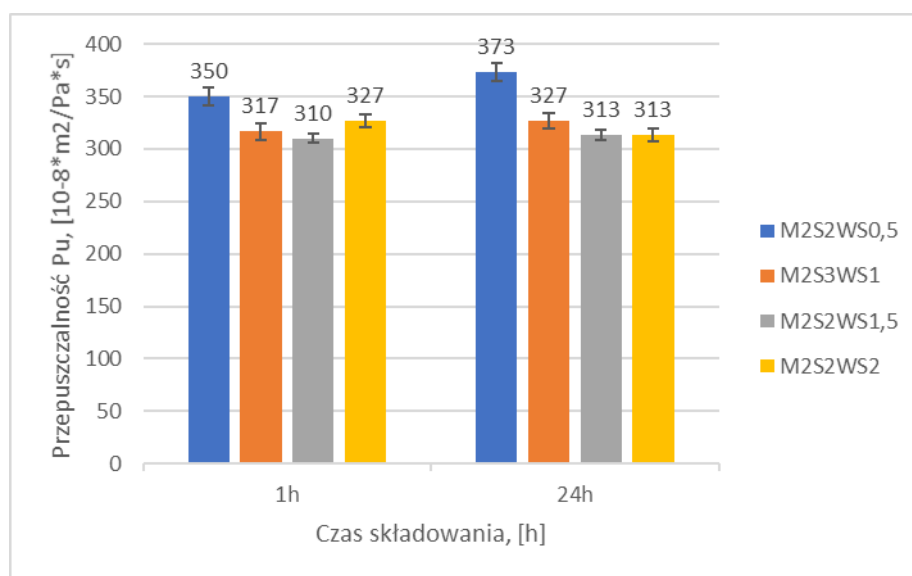
Rysunek 6.21. Wyniki pomiarów ścieralności mas formierskich w stanie utwardzonym S^u w zależności od stosunku wodno-spoiwowego

Wyniki przepuszczalności mas w stanie utwardzonym P^u zostały przedstawione na rysunku 6.22. Analiza wyników wykazała zauważalny spadek przepuszczalności wraz ze wzrostem stosunku wodno-spoiwowego. Dla czasu składowania wynoszącego 1h najwyższe wartości zarejestrowano dla WS0,5, a przepuszczalność dla tego stosunku wyniosła 350 jednostek [$10^{-8} \cdot \text{m}^2/\text{Pa} \cdot \text{s}$]. Dla kolejnego rozpatrywanego stosunku WS1 nastąpił spadek

o 9% w odniesieniu do WS0,5. W przypadku WS1,5 spadek wyniósł 11%, a dla WS2 – 7% względem stosunku do WS0,5.

W przypadku składowania mas przez 24h uzyskane wyniki przepuszczalności wykazały analogiczną tendencję związaną ze spadkiem przepuszczalności wraz ze wzrostem stosunku wodno-spoiwowego. Najwyższą wartość WS zarejestrowano dla stosunku WS0,5, a liczbowo wyniosła ona 373 jednostki [$10^{-8} \cdot \text{m}^2/\text{Pa} \cdot \text{s}$]. Drugi stosunek WS1 zanotował spadek względem WS0,5 o 12%. Kolejne WS1,5 i WS2 wykazały spadek o 16% względem WS0,5.

Natomiast porównanie zarejestrowanych wartości tych samych stosunków WS tylko o różnych czasach składowania wyglądało następująco. W przypadku stosunku WS0,5 zanotowano wzrost przepuszczalności o 7% pomiędzy czasem składowania 24h względem 1h. Dla kolejnego stosunku, czyli WS1, wykazano wzrost o 3% pomiędzy czasem 24h do 1h. Także dla stosunku WS1,5 zanotowano wzrost P^u o 1% pomiędzy czasem składowania 24h względem 1h. Natomiast w przypadku stosunku WS2 zarejestrowano spadek przepuszczalności o 4% pomiędzy czasem składowania 24h względem 1h.



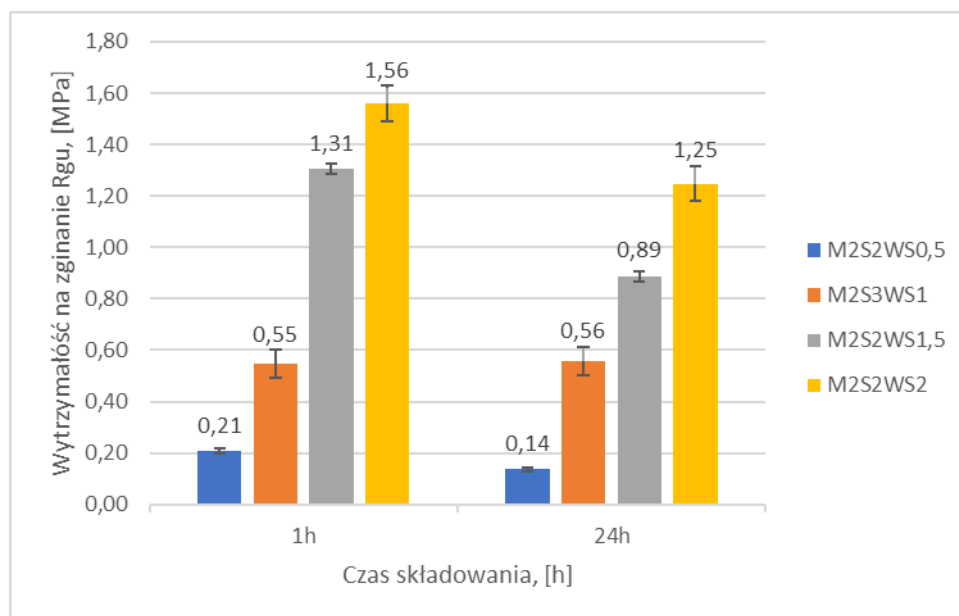
Rysunek 6.22. Wyniki pomiarów przepuszczalności mas formierskich w stanie utwardzonym P^u w zależności od stosunku wodno-spoiwowego

Wyniki wytrzymałości na zginanie mas w stanie utwardzonym R_g^u przedstawiono na rysunku 6.23. Analiza wykresów wykazuje, że wraz ze zwiększaniem się stosunku wodno-spoiwowego nastąpił wzrost wytrzymałości R_g^u . Analiza wyników czasu składowania wynoszącego 1h przedstawiała się następująco. Najmniejszą wytrzymałość wykazano dla stosunku WS0,5. Analogicznie do poprzednich oznaczeń ten stosunek wytypowano jako

wartość porównawczą. W przypadku stosunku WS1 osiągnięto wzrost o 162% względem bazy. Pomiędzy WS0,5, a WS1,5 wykazany wzrost wyniósł 524%, a pomiędzy WS0,5, a WS2 – 643%.

Analogiczny trend wzrostowy wytrzymałości R_g^u zarejestrowano dla czasu składowania 24h. Jednakże skala wzrostu dla tego czasu składowania była większa, pomimo uzyskania mniejszych wartości wytrzymałości R_g^u w stosunku do czasu 1h. Ponownie wyniki stosunku WS0,5 stanowiły bazę porównania dla pozostałych wartości. Wykazany wzrost pomiędzy WS0,5 do WS1 wyniósł 300%. Dla kolejnego WS1 wzrost wyniósł 536%, a dla WS2 - 793%, wszystkie względem WS0,5.

Natomiast porównanie wyników wytrzymałości R_g^u tego samego stosunku WS o różnych czasach składowania przedstawiono poniżej. Dla stosunku WS0,5 pomiędzy czasem składowania 24h do 1h odnotowano spadek o 33%. W przypadku wyników WS1-24h do WS1-1h wykazano nieznaczny wzrost o 2%. Dla pozostałych porównywanych stosunków zarejestrowano spadek wytrzymałości. Analiza stosunku WS1,5 pomiędzy czasami 24h i 1h wykazała spadek R_g^u o 32%, a analiza WS2 czasu składowania 24h do czasu 1h dała spadek R_g^u o 20%.



Rysunek 6.23. Wyniki pomiarów wytrzymałości na zginanie mas formierskich w stanie utwardzonym R_g^u w zależności od stosunku wodno-spoiwowego

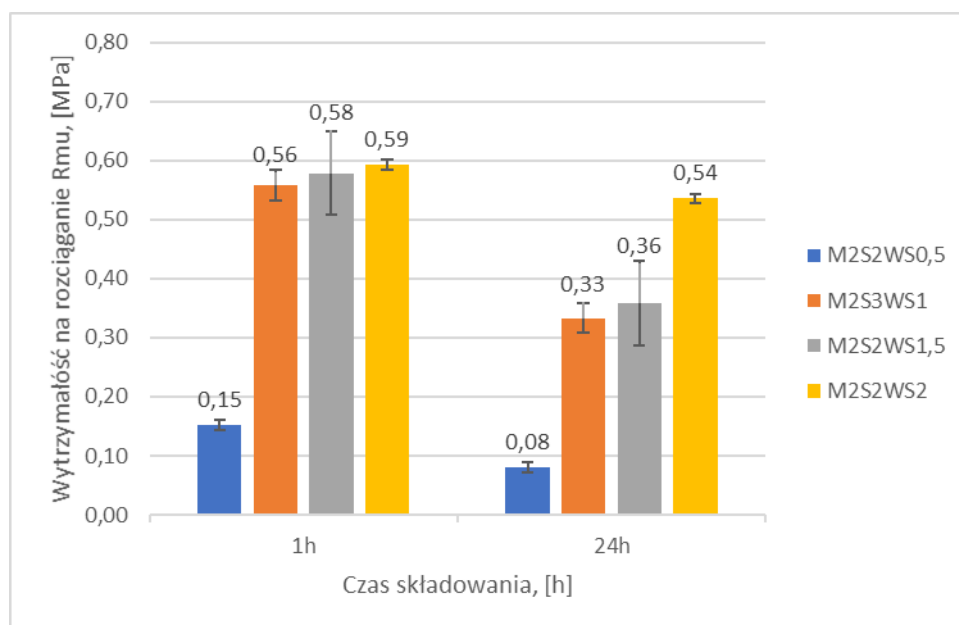
Wyniki wytrzymałości na rozciąganie mas w stanie utwardzonym R_m^u przedstawiono na rysunku 6.24. Na podstawie wyników zaobserwowano, że wraz ze wzrostem stosunku wodno-

glinowego WS nastąpił wzrost wytrzymałości R_m^u dla obu czasów składowania, analogicznie do wytrzymałości na zginanie R_g^u . Dla celów porównawczych otrzymane wyniki ze stosunku WS0,5, stanowiły punkt odniesienia dla pozostałych stosunków wodno-spoiwowych.

Dla czasu składowania wynoszącego 1h wzrost wytrzymałości na rozciąganie R_m^u pomiędzy WS1 i WS0,5 wyniósł 273%. Dalsza analiza pomiędzy stosunkami WS1,5 i WS0,5 wykazała wzrost wytrzymałości wynoszący 287%, a pomiędzy WS2 i WS0,5 równy 293%.

W przypadku składowania przez okres 24h, masa o stosunku WS1 do bazowej WS0,5 wykazała wytrzymałość na rozciąganie większą o 313%. Masa o stosunku WS1,5 do bazowej zanotowała wzrost wytrzymałości o 350%, a masa WS2 aż o 575%.

Porównanie otrzymanych wyników R_m^u mas o tym samym stosunku WS, ale składowanych przez dwa różne czasy wynoszące 1h oraz 24h przedstawiono poniżej. Wyniki dla czasu składowania 24h uzyskały mniejszą wartość, niż te dla czasu 1h. Spadek wytrzymałości R_m^u dotyczący stosunku WS0,5 pomiędzy czasem składowania wynoszącym 24h do 1h wyniósł 47%. Spadek pomiędzy WS1 o czasie składowania równym 24h w odniesieniu do 1h wyniósł 41%. Natomiast spadek wytrzymałości R_m^u pomiędzy masami składowanymi 24h w odniesieniu do 1h dla stosunku WS1,5 wyniósł 38%, a dla ostatniego rozpatrywanego stosunku WS2 spadek wyniósł 8%. pomiędzy czasem 24h względem 1h. Przyczyny wykazanego spadku wytrzymałości R_g^u i R_m^u były identyczne, jak w przypadku omówionej powyżej ścieralności.



Rysunek 6.24. Wyniki pomiarów wytrzymałości na rozciąganie mas formierskich w stanie utwardzonym R_m^u w zależności od stosunku wodno-spoiwowego

Reasumując, porównanie czasów składowania wykazało, że warunki składowania wpływają na własności przechowywanych mas. Zastosowanie określonej ilości wody w procesie sporządzania mas wykazuje wyraźny wpływ stosunku WS na mechanizm wiązania. Przedstawiony wzrost wytrzymałości następujący wraz ze wzrostem stosunku wodno-spoiwowego związany był bezpośrednio z rozpuszczalnością spoiwa - sŁodu w wodzie. Przy małych zawartościach wody zaobserwowano kropelkowe rozmieszczenie spoiwa. Natomiast wzrost zawartości stosunku WS ułatwił nasycenie wodą mieszaniny, co przełożyło się na rozpuszczenie w wodzie większej ilości spoiwa, czyli powstanie rozŁożenia spoiwa, które było bliższe rozŁożeniu błonkowatemu.

6.5. Wpływ rodzaju osnowy na właściwości masy formierskiej

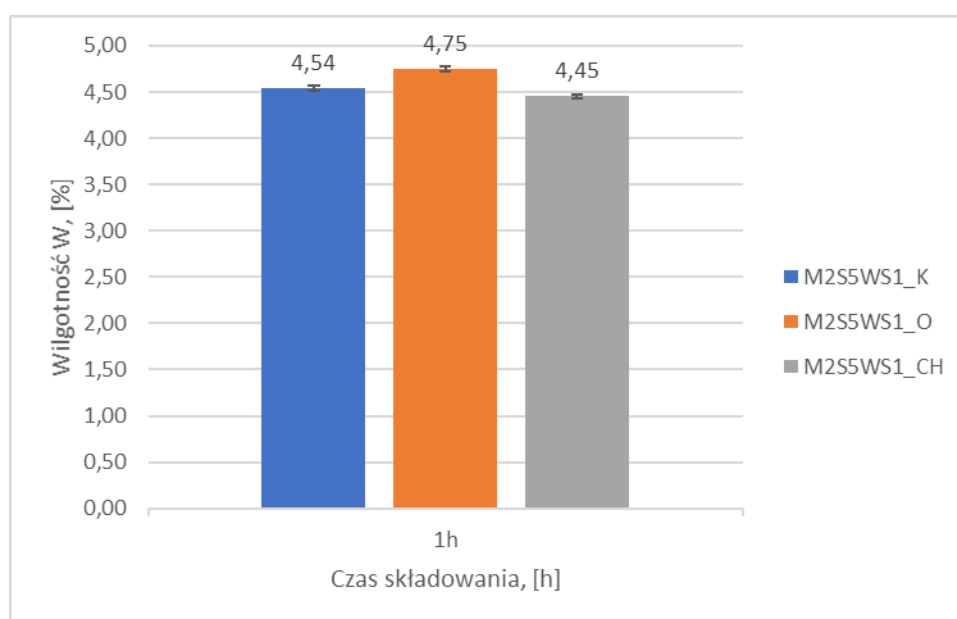
Wpływ rodzaju osnowy na właściwości masy formierskiej został przedstawiony na rysunkach 6.25 – 6.31. Analizie poddano trzy masy, które sporządzono z trzech rodzajów osnowy piaskowej. Do badań wykorzystano osnowę kwarcową, oliwinową oraz chromitową, wszystkie o tej samej frakcji [170]. Z każdego wymienionego piasku wykonano masy o tej samej zawartości procentowej spoiwa. Ustalona ilość procentowa analizowanego spoiwa ze sŁodu jęczmiennego wyniosła 5%. W celu ujednoczenia warunków przechowywania materiałów przed wykonaniem badań, piaski zmagazynowano w tym samym pomieszczeniu. W toku badań przyjęto następujące oznaczenia sporządzonych mas:

1. M2S5WS1_K - dla masy na osnowie kwarcowej o zawartości spoiwa w ilości 5% oraz stosunku wodno-spoiwowym 1:1 części wagowych (1 cz. wody do 1 cz. spoiwa);
2. M2S5WS1_O - dla masy na osnowie oliwinowej (1 cz. wody do 1 cz. spoiwa) stosunku wodno-spoiwowym 1:1 części wagowych (1 cz. wody do 1 cz. spoiwa);
3. M2S5WS1_CH - dla masy na osnowie chromitowej (1 cz. wody do 1 cz. spoiwa) stosunku wodno-spoiwowym 1:1 części wagowych (1 cz. wody do 1 cz. spoiwa).

Wyniki pomiarów wilgotności W mas formierskich w zależności od rodzaju osnowy przedstawiono na rysunku 6.25. Oznaczenia wykonano po czasie składowania wynoszącym 1h. Analiza zawartości wilgoci w wymienionych wyżej masach formierskich wykazała, że poszczególne otrzymane wyniki są do siebie zbliżone. Masa formierska sporządzona na piasku kwarcowym wykazała 4,54% wilgotności. Zawartość wilgoci drugiej z wymienionych mas, czyli na bazie piasku oliwinowego, określono na 4,75%. W przypadku trzeciej masy sporządzonej z piasku chromitowego wykazano zawartość wilgoci wynoszącą 4,45%.

W celu porównania określono, że otrzymany wynik masy z piasku oliwinowego był wyższy o 5% w stosunku do masy z piasku kwarcowego. Z kolei wynik masy z piasku chromitowego był niższy o 2% w stosunku do masy z osnowy kwarcowej. Porównanie masy z piasku chromitowego do masy z piaskiem oliwinowym wykazało, że masa chromitowa wykazuje zawartość wilgoci mniejszą o 6%.

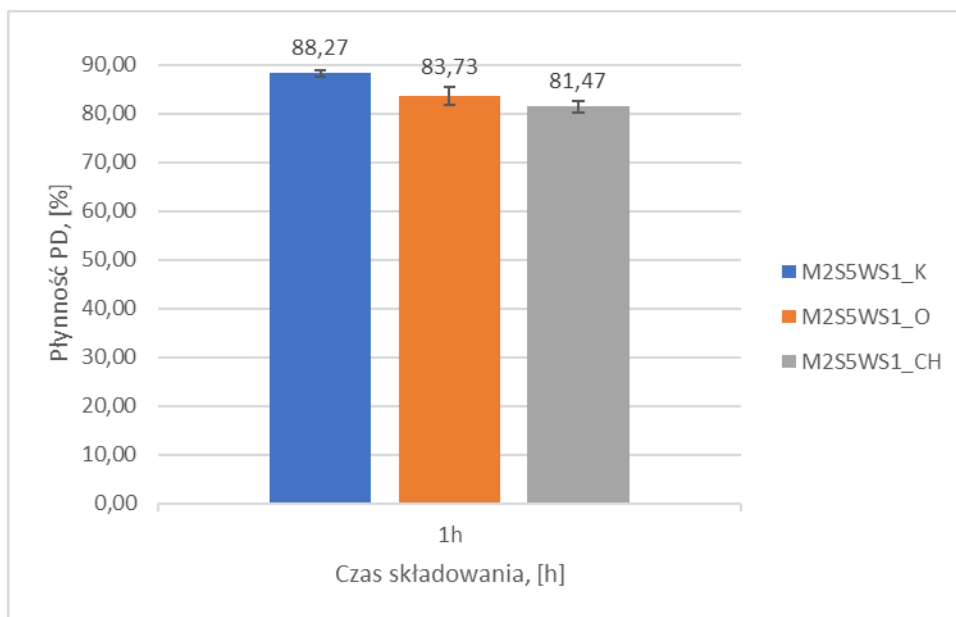
Podsumowanie otrzymanych wyników analizowanych mas formierskich wykazało, że różnice w zawartości wilgoci pomiędzy poszczególnymi mieszanimi były nieduże. W związku z tym nie wykazano jednoznacznie, że określony rodzaj piasku wpływa znacząco na zawartość wilgoci w masie.



Rysunek 6.25. Wyniki pomiarów wilgotności W mas formierskich w zależności od rodzaju osnowy

Rezultaty oznaczenia płynności P_D przedstawiono na rysunku 6.26. Analizę otrzymanych oznaczeń wykonano dla czasu składowania wynoszącego 1h. Porównanie wyników P_D wykazało, że rodzaj osnowy piaskowej miał wpływ na płynność analizowanych mas. Najlepszą płynność uzyskano dla mieszanki, gdzie osnową był piasek kwarcowy. Otrzymany wynik wynosił 88,27%. Drugi w kolejności wynik osiągnięto w przypadku masy na bazie piasku oliwinowego z wynikiem 83,87%, co oznaczało spadek o 5% w stosunku do masy na osnowie kwarcowej. Trzeci w kolejności wynik uzyskano dla masy z piasku chromitowego z wynikiem 81,47%, co oznaczało spadek o 8% względem masy na bazie piasku kwarcowego. Natomiast spadek płynności P_D masy z piasku chromitowego w stosunku do masy z piasku oliwinowego wyniósł 3%.

Przedstawiona różnica płynności P_D pomiędzy określonymi piaskami wskazała, że na płynność miały wpływ: określony kształt ziaren osnowy oraz siła tarcia pomiędzy ziarnami piasku, czyli także współczynnik tarcia, który jest inny dla różnych materiałów i zależy od rodzaju powierzchni stykających się ciał. Najlepszą płynność wykazały ziarna osnowy o kształcie zbliżonym do kuli, ze względu na punktowy styk ziaren. Natomiast ziarna o kształcie podłużnym charakteryzowały się gorszą płynnością ze względu na większą powierzchnię styku ciał, czyli punktowe i liniowe miejsca styku pomiędzy ziarnami.



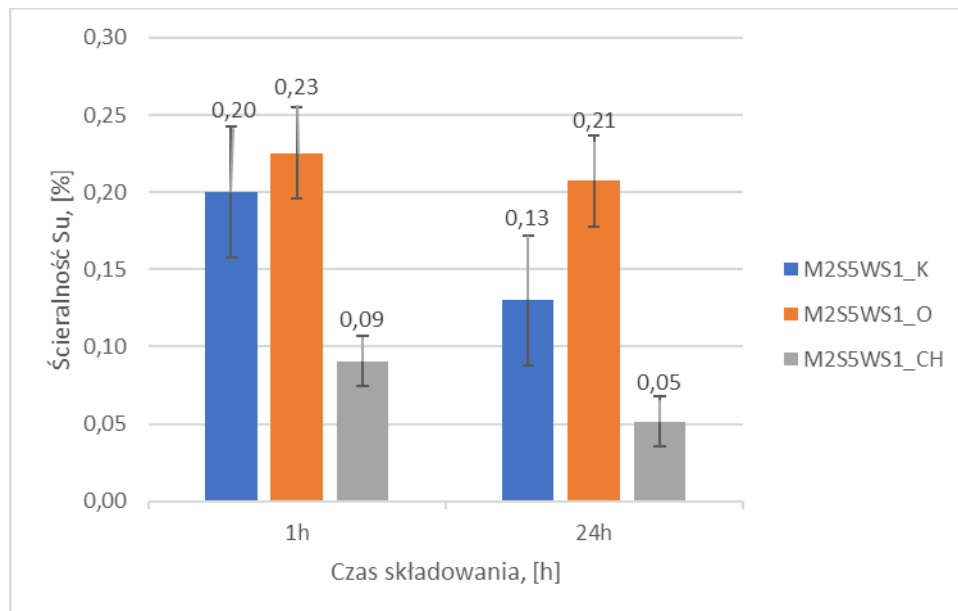
Rysunek 6.26. Wyniki pomiarów płynności P_D mas formierskich w zależności od rodzaju osnowy

Na rysunku 6.27 przedstawiono wpływ rodzaju osnowy piaskowej na ścieralność mas formierskich w stanie utwardzonym S^u . Ścieralność analizowanych mas formierskich określono dla dwóch czasów składowania wynoszących odpowiednio 1h i 24h.

Analiza wyników mas składowanych przez czas 1h wykazała, że największą odpornością na ścieralność charakteryzowała się masa na osnowie chromitowej. Następną w kolejności była masa na osnowie kwarcowej, a trzeci wynik uzyskała masa z piasku oliwinowego. Otrzymane w kolejności wyniki to: chromitowa - 0,09%, kwarcowa - 0,20% oraz oliwinowa - 0,23%. Dla celów porównawczych obrano masę na osnowie kwarcowej, do której porównywano pozostałe badane masy. Różnica wyników pomiędzy masą z piaskiem kwarcowym i oliwinowym wykazała wzrost ścieralności masy oliwinowej o 15%. Natomiast porównanie pomiędzy masą z osnową kwarcową do masy chromitowej wykazało wzrost odporności na ścieranie wynoszący 55%.

Analogiczną charakterystykę przebiegu wykresu zarejestrowano dla czasu składowania wynoszącego 24h. Masa na bazie piasku chromitowego uzyskała największą odporność na ścieranie - 0,05%. Drugi wynik zanotowano dla masy z piasku kwarcowego - 0,13%, a trzeci dla masy z piasku oliwinowego - 0,21%. Porównanie otrzymanych wyników wykazało spadek wytrzymałości na ścieranie masy z piaskiem oliwinowym o 62% w stosunku do masy z piaskiem kwarcowym. Z kolei w przypadku masy z piasku chromitowego odnotowano wzrost odporności na ścieranie S^u o 62%.

Analiza otrzymanych danych, dla dwóch czasów składowania wykazała, że czas i warunki składowania miały wpływ na ścieralność S^u . Zarejestrowane wyniki dla czasu składowania wynoszącego 24h świadczyły o wzroście odporności na ścieranie w stosunku do czasu składowania wynoszącego 1h. Porównanie mas z piaskiem kwarcowym dla obu czasów składowania wykazało, że w przypadku masy składowanej przez 24h nastąpił wzrost odporności na ścieranie o 35% względem 1h. W przypadku mas z piasku oliwinowego wzrost odporności na ścieranie masy składowanej przez 24h do 1h wyniósł 9%. Natomiast dla mas z piaskiem chromitowym, wzrost odporności S^u masy składowanej przez okres 24h wyniósł 44% w stosunku do 1h.



Rysunek 6.27. Wyniki pomiarów ścieralności mas formierskich w stanie utwardzonym S^u w zależności od rodzaju osnowy

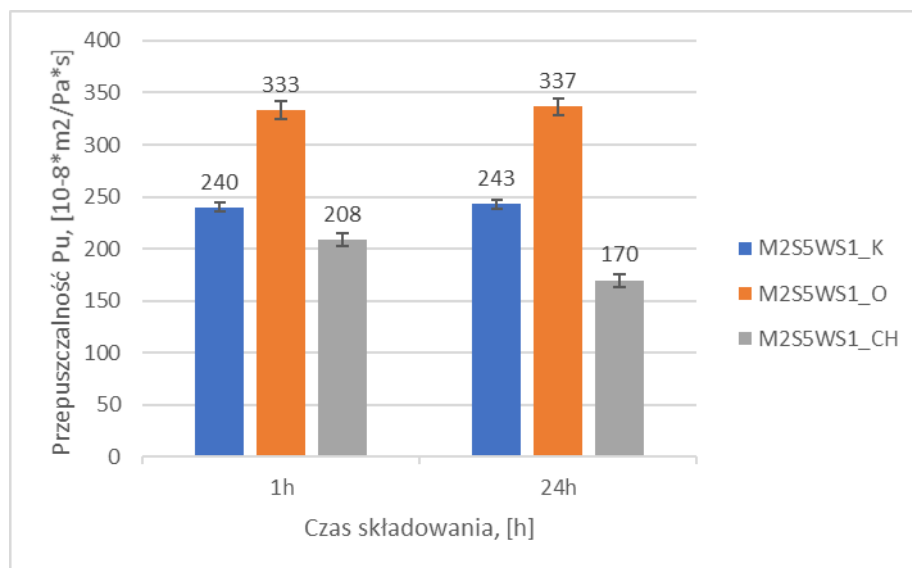
Na rysunku 6.28 przedstawiono wyniki przepuszczalności mas formierskich w stanie utwardzonym P^u . Analogicznie, jak w przypadku wyników ścieralności, wykonano pomiary

dla dwóch czasów składowania wynoszących odpowiednio: 1h i 24h. Porównanie wyników otrzymanych dla dwóch czasów składowania 1h i 24h, wykazało, że masy formierskie sporządzone z tych samych rodzajów piasku, z wyjątkiem masy z osnowy chromitowej, wykazało zbliżone wartości P^u .

Dla czasu składowania wynoszącego 1h najlepszą przepuszczalność osiągnięto w przypadku masy z piasku oliwinowego. Drugi wynik w kolejności zanotowano dla masy z piasku kwarcowego, a trzeci dla masy z piasku chromitowego. Dla celów porównawczych masę z piasku kwarcowego wybrano jako bazę, do której odnoszono wyniki pozostałych mas. W przypadku masy na osnowie piasku oliwinowego zanotowano wzrost przepuszczalności o 39% w stosunku do wyniku masy bazowej. Z kolei masa na osnowie piasku chromitowego wykazała spadek przepuszczalności o 13% w stosunku do masy bazowej. Różnica przepuszczalności poszczególnych mas była związana z określonym kształtem każdego z zastosowanych piasków oraz ich jednorodnością. Najlepszą przepuszczalność wykazują piaski o kształcie zbliżonym do kuli oraz, gdy posiadają zbliżoną wielkość (tą samą frakcję). Ocena kształtu użytych w eksperymencie piasków będzie przedmiotem dalszych badań.

W przypadku czasu składowania wynoszącego 24h, masę z piasku kwarcowego także wyznaczono jako bazową. Masa z piasku oliwinowego wykazała wzrost przepuszczalności o 39% względem masy bazowej, z kolei masa z piasku chromitowego zanotowała spadek przepuszczalności o 30% w stosunku do bazowej.

Porównanie wyników dwóch czasów składowania ze sobą, przedstawiało się następująco. W przypadku mas z piasku kwarcowego wykazano wzrost przepuszczalności o 1% dla czasu 24h względem 1h. Analogiczna sytuacja wystąpiła, gdy porównano masy z piaskiem oliwinowym. W tym przypadku zanotowano również wzrost przepuszczalności o 1% masy składowanej przez okres 24h względem 1h. Natomiast porównanie wyników mas z piaskiem chromitowym wykazało spadek przepuszczalności o 18% dla czasu 24h względem 1h. Oznaczało to, że podczas 24 godzinowego składowania masy sporządzonej na bazie piasku chromitowego, nastąpiła degradacja mostków wiążących. Najprawdopodobniej piasek chromitowy wykazał większą absorpcję wilgoci, w porównaniu do piasku kwarcowego i oliwinowego.



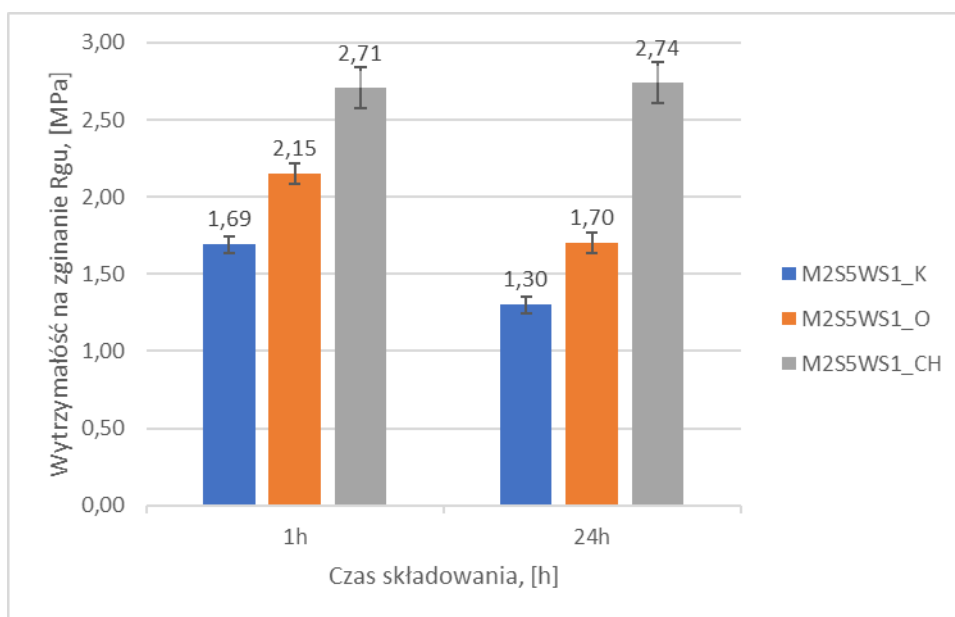
Rysunek 6.28. Wyniki pomiarów przepuszczalności mas formierskich w stanie utwardzonym P^u w zależności od rodzaju osnowy

Wyniki wytrzymałości na zginanie mas formierskich w stanie utwardzonym R_g^u przedstawiono na rysunku 6.29. Analiza obu wykresów, czyli czasu składowania 1h i 24h, wykazała, że najniższą wartość R_g^u zarejestrowano dla mas z piasku kwarcowego. Wytypowano ją więc jako bazę porównawczą dla pozostałych osnów piaskowych, z których sporządzono masy formierskie dla obu czasów składowania.

W przypadku czasu składowania wynoszącego 1h, masa z piasku oliwinowego wykazała wzrost wytrzymałości R_g^u o 27% względem bazy. Również masa sporządzona na osnowie piasku chromitowego odnotowała wzrost R_g^u o 60%.

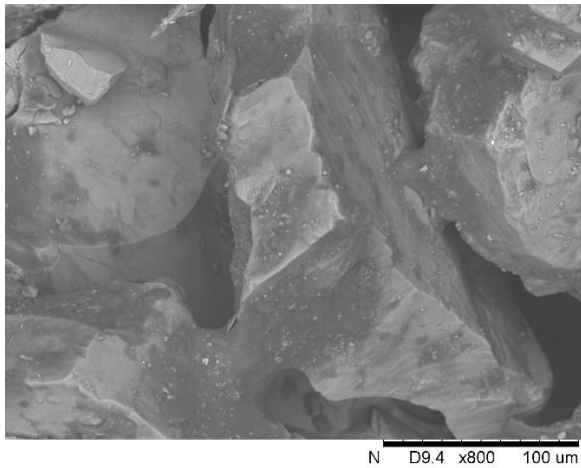
Dla czasu składowania wynoszącego 24h, masa sporządzona z piasku oliwinowego wykazała wzrost o 31% względem masy bazowej. Analogicznie, jak wyżej, również w przypadku masy z piaskiem chromitowym zanotowano wzrost R_g^u o 111% w stosunku do masy z piasku kwarcowego.

Natomiast porównanie mas sporządzonych z tego samego piasku, tylko o różnych czasach składowania wykazało, z jednym wyjątkiem, spadek wytrzymałości na zginanie. Dla mas z piasku kwarcowego zaobserwowano spadek wytrzymałości R_g^u masy składowanej przez 24h o 23% w stosunku do czasu 1h. Trend spadku R_g^u zaobserwowano również w przypadku mas z piasku oliwinowego. Masa składowana przez 24h uzyskała o 21% mniejszą wytrzymałość w stosunku do masy składowanej przez 1h. Z kolei masa na osnowie chromitowej wykazała wzrost wytrzymałości R_g^u masy składowanej przez 24h w stosunku do masy składowanej przez 1h o 1%.

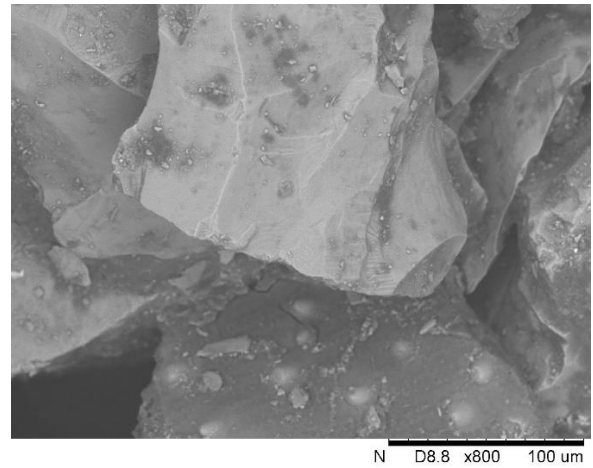


Rysunek 6.29. Wyniki pomiarów wytrzymałości na zginanie mas formierskich w stanie utwardzonym R_g^u w zależności od wpływu sposobu przygotowania masy

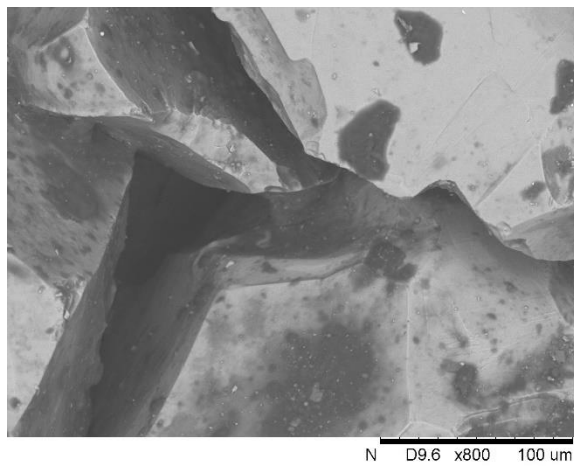
W celach porównawczych na rysunku 6.30 przedstawiono morfologię rozmieszczenia spoiwa w masie z piasku oliwinowego (rys. 6.30a i 6.30b) oraz z piasku chromitowego (rys. 6.30c i 6.30d). W nawiązaniu do rysunku 6.2 przedstawiono zdjęcia SEM dla dwóch zawartości spoiwa 2% i 5%. W przypadku zawartości spoiwa wynoszącego 2% przedstawione rozmieszczenie spoiwa na ziarnach analizowanych osnów posiadało charakter rozmieszczenia kropelkowego, a w przypadku mas o 5% zawartości spoiwa wykazano rozmieszczenie błonkowe [46].



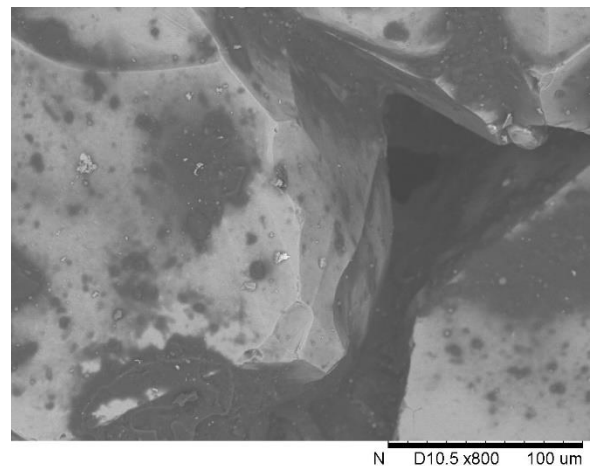
(a)



(b)



(c)



(d)

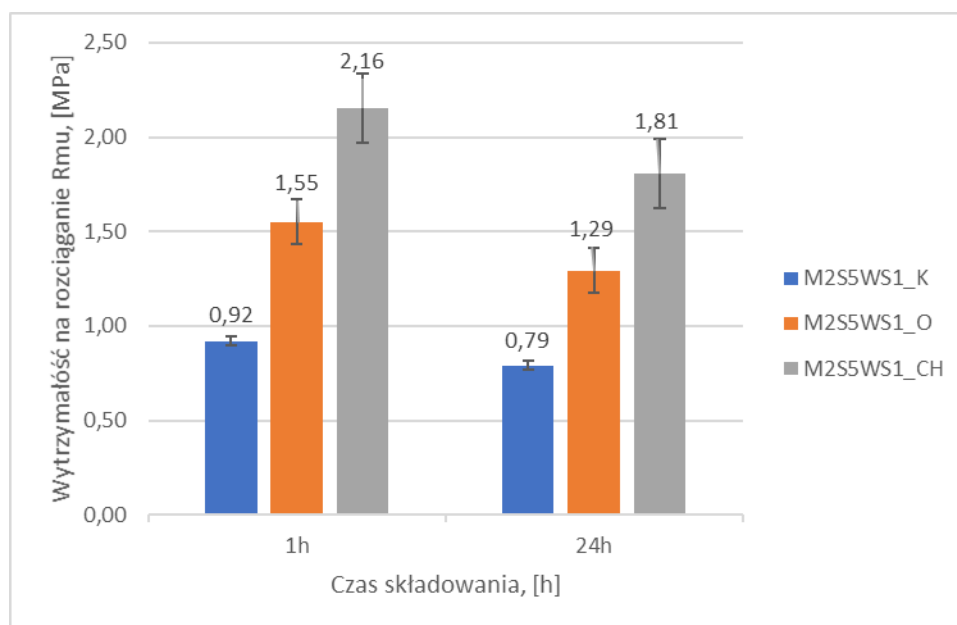
Rysunek 6.30. Morfologia powierzchni mas formierskich z piasku:

(a) oliwinowego MB 2%, (b) oliwinowego MB 5%,

(c) chromitowego MB 2%, (d) chromitowego MB 5%

Wyniki wytrzymałości na rozciąganie mas formierskich w stanie utwardzonym R_m^u przedstawiono na rysunku 6.31. Analiza wyników wykazała, że najwyższą wytrzymałość na rozciąganie posiadała masa z piasku chromitowego. Druga w kolejności była masa z piasku oliwinowego, a trzeci wynik zanotowano dla masy z piasku kwarcowego. Dla celów porównawczych, wytypowano masę z piasku kwarcowego jako punkt odniesienia dla pozostałych mas. W przypadku masy z piasku oliwinowego wykazano wzrost R_m^u wynoszący 68% względem masy bazowej. Masa z piasku chromitowego uzyskała wzrost R_m^u o 135% w stosunku do masy z osnową kwarcową.

Analiza zarejestrowanych wyników dla czasu składowania 24h wykazała również wzrost wytrzymałości masy oliwinowej i chromitowej w stosunku do masy z piasku kwarcowego. Analogicznie więc do czasu składowania wynoszącego 1h, wytypowano masę z piasku kwarcowego jako punkt odniesienia dla pozostałych mas. W przypadku masy z osnową oliwinową osiągnięto wzrost wytrzymałości względem masy kwarcowej o 63%, natomiast masa z piasku chromitowego wykazała wzrost o 129% w stosunku do masy bazowej.



Rysunek 6.31. Wyniki pomiarów wytrzymałości na rozciąganie mas formierskich w stanie utwardzonym R_m^u w zależności od rodzaju osnowy

Porównanie poszczególnych mas sporządzonych z tego samego rodzaju osnowy piaskowej, ale składowanych przez dwa różne czasy, czyli 1 i 24h, wykazało spadek wytrzymałości na rozciąganie mas składowanych przez czas 24h względem 1h. W przypadku masy z piasku kwarcowego spadek wyniósł 14%, masy z piasku oliwinowego 17%, a masy z piasku chromitowego 16%.

Wykazane różnice wyników wytrzymałości R_m^u pomiędzy poszczególnymi piaskami były spowodowane różnicą kształtu i jednorodności rozmiarów ziaren zastosowanych piasków [171]. Analogicznie do pomiarów przepuszczalności, poruszona kwestia jednorodności piasków wymaga dalszych prac badawczych.

6.6. Wpływ wielkości ziaren osnowy na właściwości masy formierskiej

Wpływ wielkości ziaren osnowy na właściwości masy ze słodem jęczmiennym został przedstawiony na rysunkach 6.32 - 6.35. Analizie poddano masy, które sporządzono z trzech różnych frakcji osnowy piaskowej. Do badań wykorzystano osnowę kwarcową kopalni Grudzeń Las, a klasyfikację użytych piasków według normy PN-H-11001:1985, przedstawiono w tabeli 6.2.

Tabela 6.2. Frakcje główne piasków kwarcowych analizowanych w pracy

Określenie materiału	Frakcja główna	Klasa
Piasek kwarcowy gruby	0,40/0,315/0,20	1K
Piasek kwarcowy średni	0,20/0,16/0,315	1K
Piasek kwarcowy drobny	0,10/0,16/0,20 (0,1÷0,3)	1K

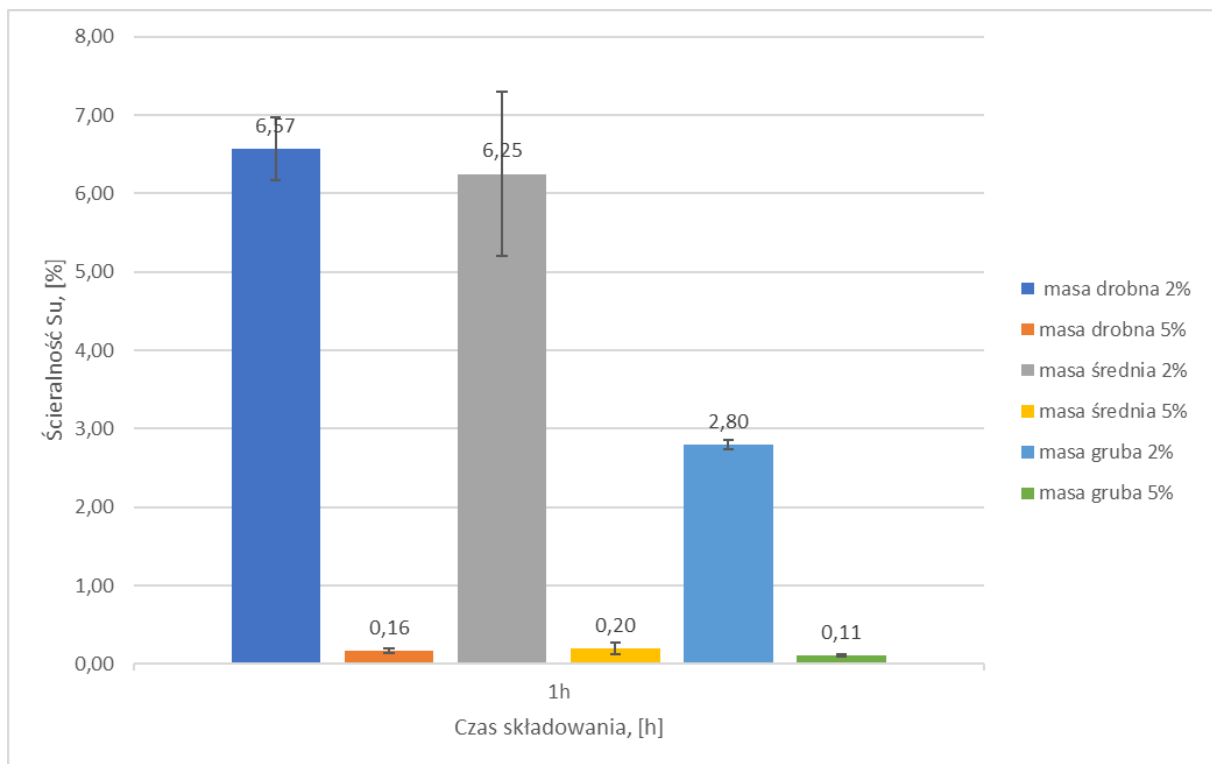
Z każdej frakcji piasku wykonano dwie masy o zawartości procentowej spoiwa wynoszącej 2% oraz 5%. W celu ujednoczenia warunków przechowywania materiałów przed wykonaniem badań, piaski zmagazynowano w tym samym pomieszczeniu. Masy sporządzono w sposób analogiczny do poprzednich. Zachowano ustalony na początku badań stosunek wodno-spoiwowy na poziomie WS1 przy sporządzaniu mas formierskich. Przygotowane kształtki utwardzono analogicznie do poprzednich oznaczeń w temperaturze 150°C przez czas 1h. W celu określenia wpływu wielkości ziaren osnowy na właściwości masy ze słodem jęczmiennym wyznaczono: przepuszczalność, ścieralność oraz wytrzymałość na zginanie i rozciąganie. W toku badań przyjęto następujące oznaczenia sporządzonych mas:

- masa drobna - dla określenia mas sporządzonych z piasku drobnego,
- masa średnia - dla określenia mas sporządzonych z piasku średniego,
- masa gruba - dla określenia mas sporządzonych z piasku grubego.

Na rysunku 6.32 przedstawiono wyniki oznaczenia ścieralności mas w stanie utwardzonym S^u . Analiza wyników wykazała, że wielkość ziaren osnowy miała wpływ na ścieralność. Wraz ze wzrostem wielkości ziaren ścieralność malała. Największy wpływ na zmianę ścieralności odnotowano w przypadku mas z mniejszą zawartością spoiwa, czyli masy o zawartości 2% w porównaniu do masy z 5%. Taki wynik był potwierdzeniem opisanej w literaturze [24] prawidłowości, dotyczącej wpływu wzrostu zawartości materiału wiążącego na ścieralność.

Największą ścieralność, jak wspomniano powyżej, wykazano w przypadku mas sporządzonych z 2% zawartością spoiwa. W kolejności były to: masa z piasku drobnego, następnie średniego, a na końcu z grubego. Porównanie tych mas wykazało spadek ścieralności masy średniej o 5% oraz masy grubej o 57% w odniesieniu do masy drobnej. Zaobserwowana różnica pomiędzy wynikami mas z 5% zawartością spoiwa przedstawiała się następująco. Masa średnia wykazała wzrost ścieralności o 25% w stosunku do drobnej. Z kolei masa gruba zanotowała spadek ścieralności o 31% względem masy drobnej.

Porównanie mas sporządzonych z tej samej frakcji ale o dwóch zawartościach spoiwa, wykazało (bez wyjątków, jak powyżej) spadek ścieralności mas z zawartością 5% spoiwa w stosunku do mas z 2%. Dla masy piasku drobnego spadek wyniósł 98%, dla średniej 97%, a dla grubej 96%.



Rysunek 6.33. Wyniki wpływu wielkości ziaren osnowy na pomiary ścieralności mas formierskich w stanie utwardzonym S^u

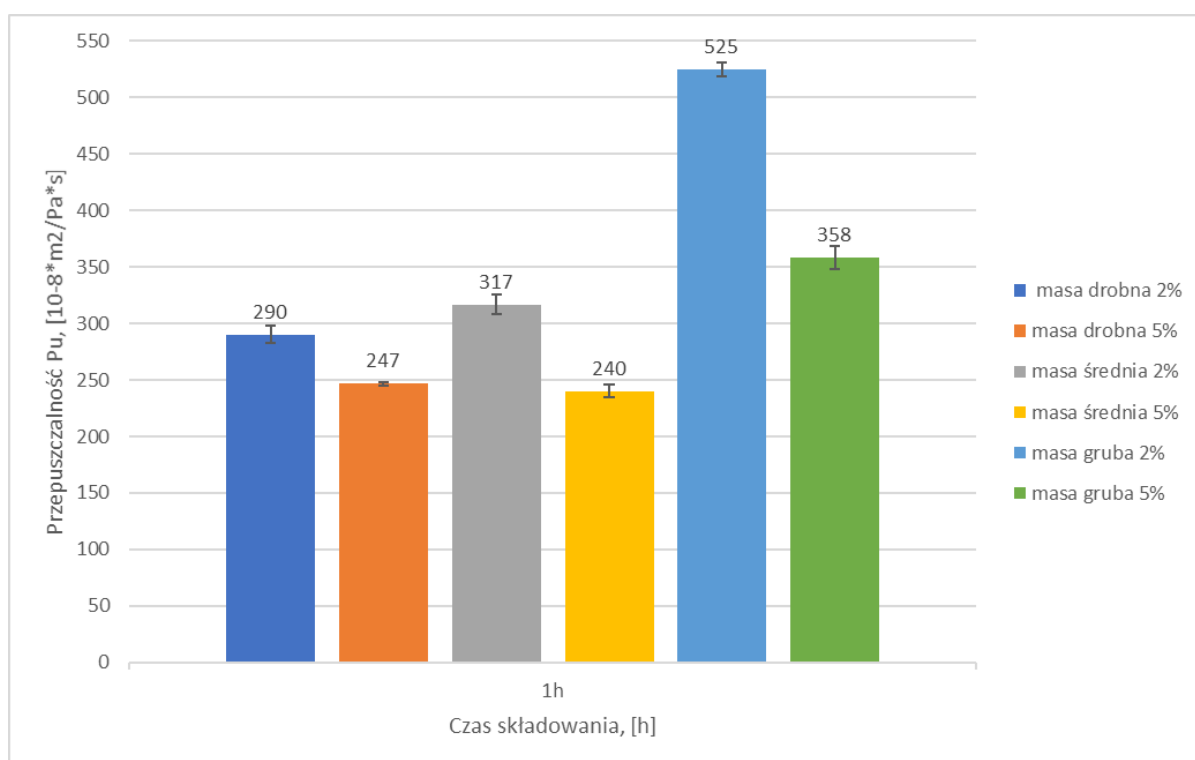
W następnej kolejności wykonano oznaczenie przepuszczalności. Wyniki przepuszczalności mas w stanie utwardzonym P^u przedstawiono na rysunku 6.33.

Analiza otrzymanych wyników wykazała, że wraz ze wzrostem wielkości frakcji głównej piasków, z których sporządzono masy, nastąpił wzrost przepuszczalności [24,35,172]. Najlepszą przepuszczalność odnotowano w przypadku mas, gdzie osnowę stanowił piasek

gruby zarówno w masie o zawartości 2% jak i 5% spoiwa. Wzrost wielkości frakcji głównej piasków był przyczyną zwiększenia się przestrzeni pomiędzy ziarnami osnowy.

Analiza wyników mas o zawartości 2% spoiwa wykazała wzrost przepuszczalności P^u masy średniej o 9% względem drobnej, a masy grubej o 81% także względem drobnej. Z kolei wyniki przepuszczalności mas o zawartości 5% materiału wiążącego przedstawiono poniżej. Masa średnia odnotowała spadek przepuszczalności o 3% względem drobnej, natomiast masa gruba wykazała wzrost P^u o 45% w porównaniu do drobnej.

Porównanie wyników przepuszczalności mas sporządzonych z tej samej frakcji ale o dwóch zawartościach spoiwa wykazało, spadek przepuszczalności mas z wyższą zawartością spoiwa (5%) w stosunku do mas z mniejszą zawartością materiału wiążącego. Masa z 5% ilością słodu wykazała spadek przepuszczalności o 15% względem masy z 2%. W przypadku masy średniej zanotowano spadek P^u masy z 5% spoiwa o 24% względem masy z 2%. Natomiast spadek P^u masy grubej o zawartości 5% słodu wyniósł 32% w porównaniu do masy z 2% materiału wiążącego.

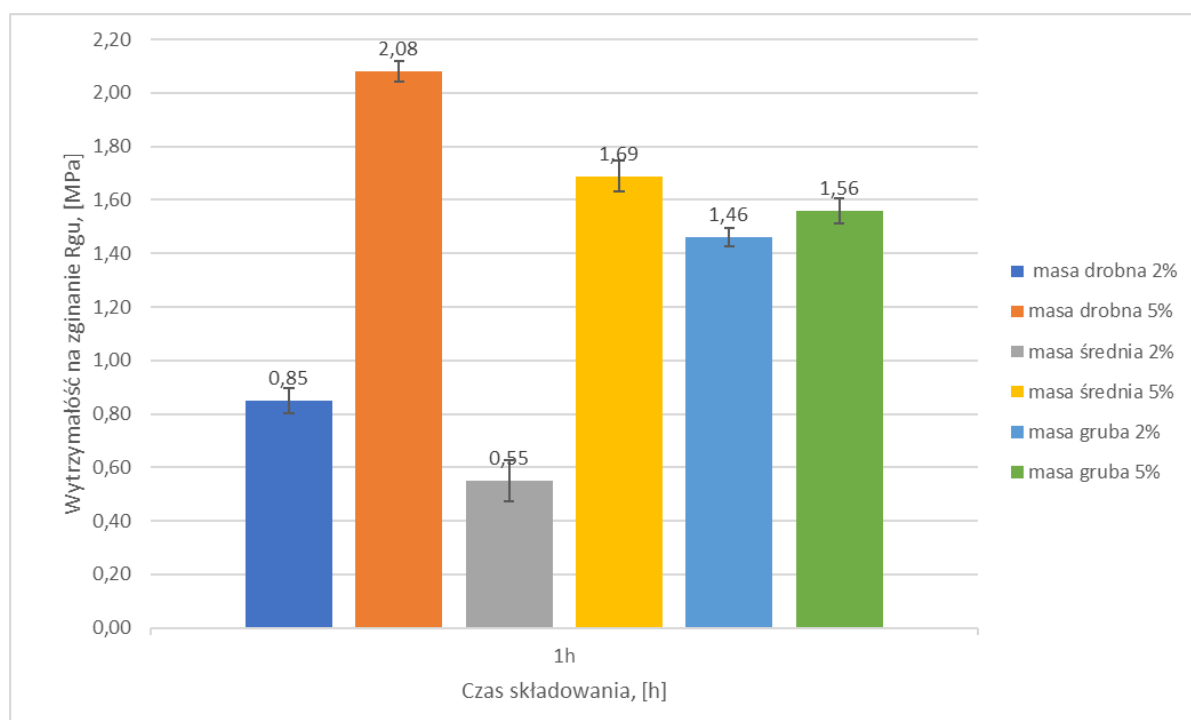


Rysunek 6.33. Wyniki wpływu wielkości ziaren osnowy na pomiary przepuszczalności mas formierskich w stanie utwardzonym P^u

Wyniki wytrzymałości na zginanie mas w stanie utwardzonym R_g^u zostały zaprezentowane na rysunku 6.34. W celach porównawczych jedną z mas określono jako

bazową i do niej porównano pozostałe. Dla obu zawartości spoiwa wyznaczono masy określone jako drobne. W przypadku mas o zawartości 2% spoiwa masa średnia wykazała spadek wytrzymałości na zginanie o 35% w stosunku do bazowej. Natomiast masa gruba odnotowała wzrost R_g^u o 81% w porównaniu do drobnej. W przypadku mas o 5% zawartości materiału wiążącego zarejestrowano spadek R_g^u wraz ze wzrostem wielkości ziaren osnowy.

Porównanie wyników wytrzymałości na zginanie mas sporządzonych z tej samej frakcji ale o dwóch zawartościach spoiwa wykazało, wzrost wytrzymałości mas z wyższą zawartością spoiwa, czyli 5%, względem mas z mniejszą zawartością spoiwa - 2%. W przypadku masy drobnej wzrost wytrzymałości wyniósł 145%. Masa średnia wykazała wzrost o 207% natomiast masa gruba o 7%. W tym porównaniu sprawdziła się prawidłowość o wzroście wytrzymałości mas wraz ze wzrostem ilości spoiwa w mieszaninie.

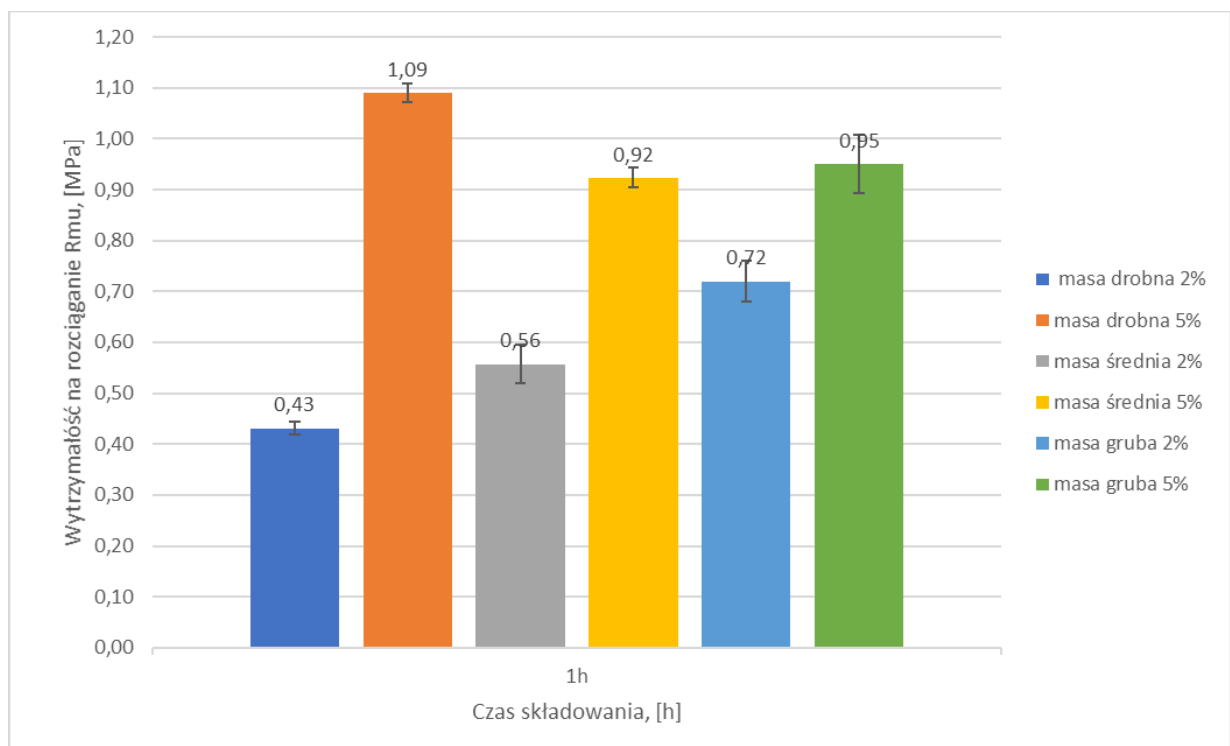


Rysunek 6.34. Wyniki wpływu wielkości ziaren osnowy na pomiary wytrzymałości na zginanie mas formierskich w stanie utwardzonym R_g^u

Wyniki wytrzymałości na rozciąganie mas w stanie utwardzonym R_m^u zostały przedstawione na rysunku 6.35. Analogicznie do wytrzymałości na zginanie, wyznaczono masę sporządzoną z piasku drobnego jako masę, do której porównywano pozostałe masy.

Analiza mas o zawartości 2% spoiwa wykazała wzrost wytrzymałości na rozciąganie. Masa średnia zanotowała wzrost o 30%, a masa gruba o 67%, obie przedstawione wartości

w porównaniu do masy drobnej. W przypadku mas z 5% spoiwa zarejestrowany trend był spadkowy. Masa średnia wykazała spadek o 16%, a gruba o 13% względem masy drobnej. Porównanie wyników wytrzymałości na zginanie mas sporządzonych z tej samej frakcji ale o dwóch zawartościach spoiwa, wykazało wzrost wytrzymałości mas z 5% zawartością spoiwa, w porównaniu do mas z 2% zawartością materiału wiążącego. Masa drobna - 5%, wykazała wzrost o 153% względem masy z 2% siodu. Dla masy średniej z 5% spoiwa zarejestrowano wzrost wynoszący 64% względem masy z 2%. W przypadku masy grubej z 5% siodu, wykazano wzrost o 32% w stosunku do masy z 2% spoiwa.



Rysunek 6.42. Wyniki wpływu wielkości ziaren osnowy na pomiary wytrzymałości na rozciąganie mas formierskich w stanie utwardzonym R_m^u

Dobór określonej frakcji piasku na masę formierską, poza wymogami spełnienia określonych właściwości wytrzymałościowych oraz przepuszczalności mieszaniny, wymaga uwzględnienia rodzaju stopu, który ma być zastosowany w produkcji. W praktyce odlewniczej przyjęto, że piaski drobne stosowane są do stopów nieżelaznych, natomiast piaski grube do stopów żelaznych [35].

6.7. Wpływ zawartości spoiwa na właściwości masy (wytrzymałość, płynność, przepuszczalność, ścieralność)

Wpływ zawartości spoiwa na właściwości masy przedstawiono na rysunkach 6.36 - 6.42. Na podstawie otrzymanych wyników wybrano dla tej próby stosunek wodno-spoiwowy WS wynoszący 1-1 dla każdego oznaczenia. Ten sam stosunek WS był powielany w kolejnych badaniach, a zmiana stosunku będzie w pracy odpowiednio sygnalizowana. Dla poniższego podrozdziału zmienną stanowiła zawartość spoiwa w sporządzanych masach, zaczynając od masy zawierającej 2% spoiwa - oznaczenie dla celów badawczych M2S2WS1, a kończąc na masie M2S5WS1, w której zawartość spoiwa wyniosła 5%. System oznaczeń zastosowanych podczas badań został przedstawiony w tabeli 6.3.

Tabela 6.3. System oznaczeń i zawartości spoiwa dla analizowanych mas

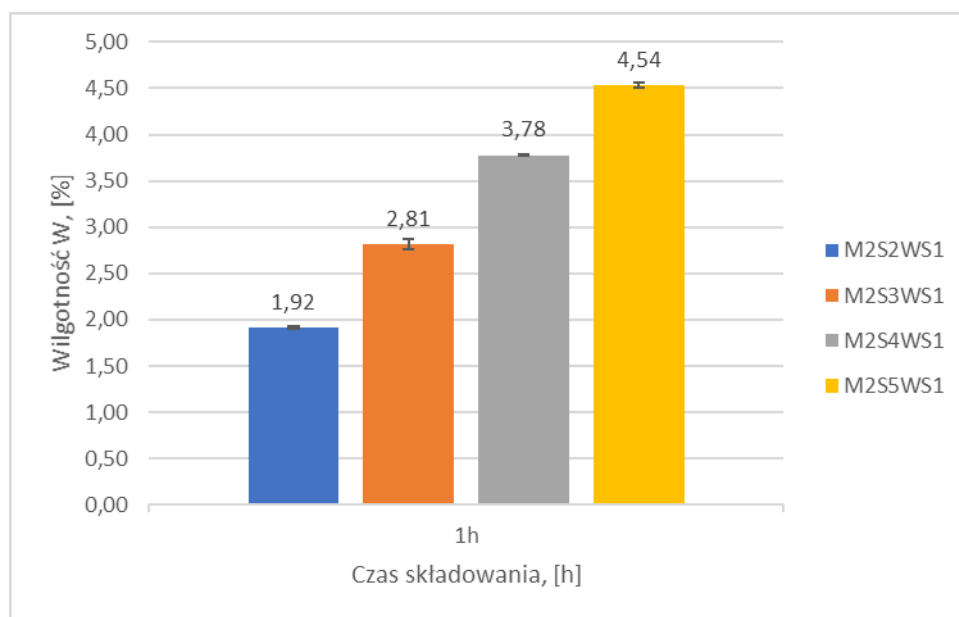
Oznaczenie	Ilość spoiwa [%]
M2S2WS1	2
M2S3WS1	3
M2S4WS1	4
M2S5WS1	5

Rysunek 6.36 przedstawia zawartość wilgoci W w masach o różnej zawartości spoiwa. Na podstawie wykresów zaobserwowano, że wraz ze wzrostem zawartości spoiwa, maleje zawartość wilgoci. Potwierdzają to wykonane na podstawie badań obliczenia. Określono, że przy określonej ilości spoiwa, procentowa zawartość wilgoci w mieszaninie dla poszczególnych mas formierskich wyniosła:

- dla 2% spoiwa w masie M2S2WS1 – 0,96%,
- dla 3% spoiwa w masie M2S3WS1 – 0,94%,
- dla 4% spoiwa w masie M2S4WS1 – 0,95%,
- dla 5% spoiwa w masie M2S5WS1 – 0,89%.

Efekt zmniejszenia zawartości wilgoci był związany z większą absorpcją wody oraz większą higroskopijnością spoiwa w stosunku do osnowy piaskowej. W rozdziale o przygotowaniu mas formierskich przedstawiono, że każda z przygotowywanych do eksperymentu mas miała tę samą wagę, wynoszącą 5 kg. Zmienną, w składzie poszczególnych mas, stanowiła ilość dodawanego do osnowy piaskowej spoiwa. Każdorazowe zwiększenie ilości spoiwa powodowało spadek ilości piasku dodawanego do masy. Stąd wykazany w obliczeniach spadek

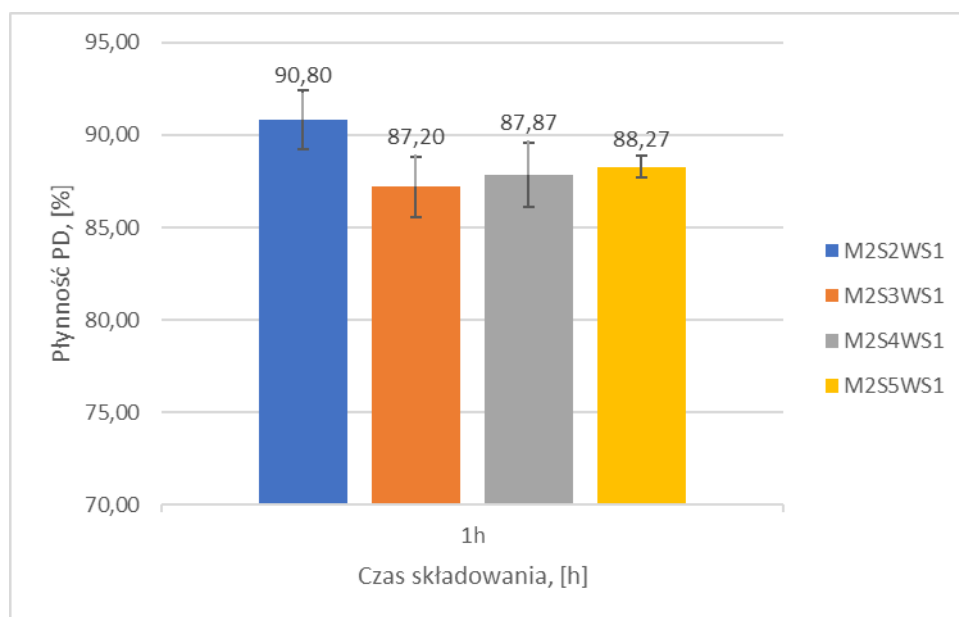
zawartości wilgoci przy zwiększeniu ilości spoiwa. Do podobnych wniosków doszli autorzy prac [24,165].



Rysunek 6.36. Wyniki pomiarów wilgotności W mas formierskich w zależności od wpływu zawartości spoiwa

Wyniki pomiarów płynności P_D przedstawiono na rysunku 6.37. Oznaczenia dla tej próby wykonano na kształtkach walcowych w stanie wilgotnym. Wykorzystana do tej próby masa formierska była odstawiona na czas 1h po procesie mieszania. Analiza otrzymanych wyników próby płynności P_D wykazała, że wzrost zawartości ilości spoiwa w masach formierskich wpływał na ich płynność, choć w niewielkim stopniu. Porównanie mas wykazało, że początkowo następował spadek płynności wraz ze zwiększaniem zawartości spoiwa. Taką tendencję zaobserwowano pomiędzy zawartością dodatku w ilości 2% i 3% spoiwa w masie formierskiej. Zarejestrowany spadek pomiędzy masą o zawartości 2% i 3% spoiwa wyniósł 4%. Jednakże, wraz ze wzrostem zawartości spoiwa powyżej 3% nastąpił wzrost rejestrowanej płynności. Pomędzy masami o zawartości spoiwa wynoszącej 3%, i 4% nastąpił wzrost P_D o 1% a pomiędzy masami o zawartości spoiwa 4% i 5% zanotowano wzrost o wartości 0,5%. Natomiast w odniesieniu do masy z zawartością siodu wynoszącą 2%, która to dla potrzeb statystyki została oznaczona jako baza porównawcza dla innych zawartości spoiwa, każde kolejne oznaczenie masy ze wzrastającą zawartością spoiwa, wykazało spadek płynności. W zaokrągleniu spadek płynności P_D wyniósł 3% dla zawartości spoiwa wynoszącej 4% i 5% w odniesieniu do masy stanowiącej bazę porównawczą. Oznacza to, że wzrost zawartości

spoiwa w zbadanym w pracy zakresie 2-5%, wpływa na płynność masy [24], jednakże wpływ ten nie jest duży.



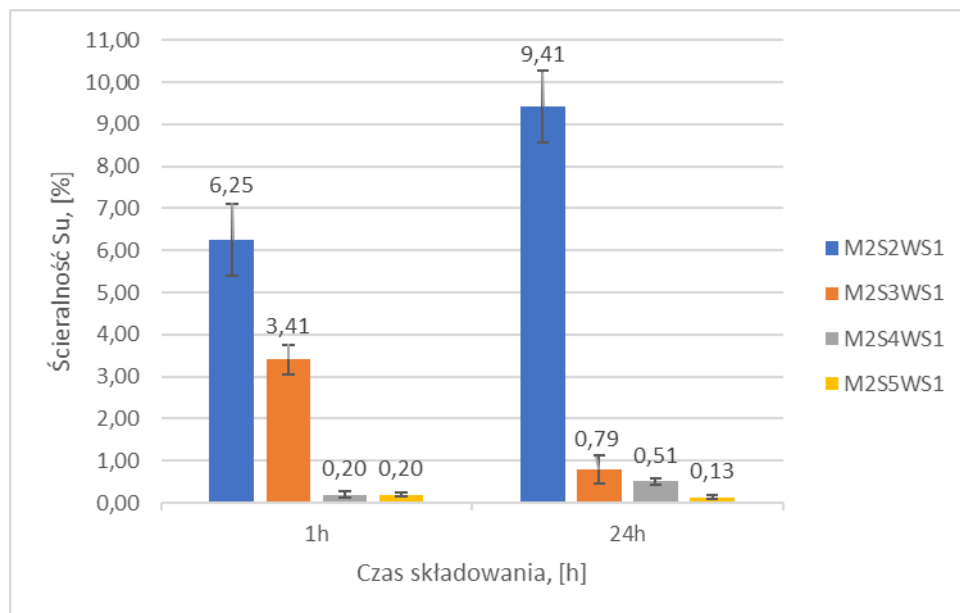
Rysunek 6.37. Wyniki pomiarów płynności P_D mas formierskich w zależności od wpływu zawartości spoiwa

Wpływ zawartości spoiwa na ścieralność mas w stanie utwardzonym S^u przedstawiono na rysunku 6.38. Analiza wyników zamieszczonych na wykresie, wykazała wyraźny wpływ zawartości spoiwa na ścieralność mas. Wraz ze wzrostem zawartości spoiwa ścieralność malała. Taką prawidłowość opisano w literaturze [24]. W trakcie interpretacji otrzymanych wyników dla czasu składowania wynoszącego 1h, zauważono skokowy spadek ścieralności. Przy zawartości 2% spoiwa w masie ścieralność wyniosła 6,25%. Podana wartość stanowi odniesienie dla następnych zarejestrowanych pomiarów. Tak, jak to miało miejsce powyżej, próg 2% ustanowiono progiem bazowym. W przypadku masy o zawartości spoiwa wynoszącej 3% ścieralność wyniosła 3,41%, co równie było ze spadkiem o 45% w stosunku do masy z 2% słodu. Dla mas z zawartością 4% i 5% spadek w stosunku do masy z 2% spoiwa wyniósł 97%, a obie masy uzyskały ścieralność na poziomie 0,20%.

Analiza wyników dla czasu składowania 24h wykazała podobny trend spadku S^u wraz ze wzrostem zawartości spoiwa, jak to zostało opisane dla czasu odstawienia wynoszącego 1h. Masa formierska o zawartości 2% spoiwa wykazała ścieralność na poziomie 9,41%. Podobnie do powyższych przykładów podana wartość masy z 2% spoiwa, stanowiła próg odniesienia dla następnych pomiarów tego oznaczenia. Dla zawartości słodu wynoszącego 3% ścieralność

wyniosła 0,79%, co spowodowało spadek o 92% w stosunku do masy z 2% sŁodu. W przypadku masy o zawartości 4% spoiwa otrzymany wynik 0,51% odpowiadał spadkowi w stosunku do masy z 2% sŁodu o 95%. Natomiast dla iloŝci materiaŁu wiĄzĄcego wynoszącego 5%, zarejestrowano ŝcieralnoŝć wynoszącą 0,13%, co odpowiadało spadkowi o 99%.

Porównanie czasów skŁadowania ze sobą, czyli stosunek 24h do 1h, zostaŁ opisany poniżej. Porównanie mas o zawartoŝci 2% spoiwa spowodowaŁo wzrost ŝcieralnoŝci o 51% w przypadku mas odstawionych na 24h. Masy z 3% spoiwa wykazały spadek ŝcieralnoŝci o 77% przy porównaniu czasu 24h do 1h. Analiza mas o zawartoŝci materiaŁu wiĄzĄcego 4% wykazaŁa wzrost ŝcieralnoŝci o 155% w przypadku czasu 24h względem 1h. Kolejne porównanie, tym razem mas o zawartoŝci 5% sŁodu, przedstawiŁo spadek ŝcieralnoŝci o 35% przy porównaniu czasu 24h w stosunku do 1h.



Rysunek 6.38. Wyniki pomiarów ŝcieralnoŝci mas formierskich w stanie utwardzonym S^u w zaleźnoŝci od wpŁywu zawartoŝci spoiwa

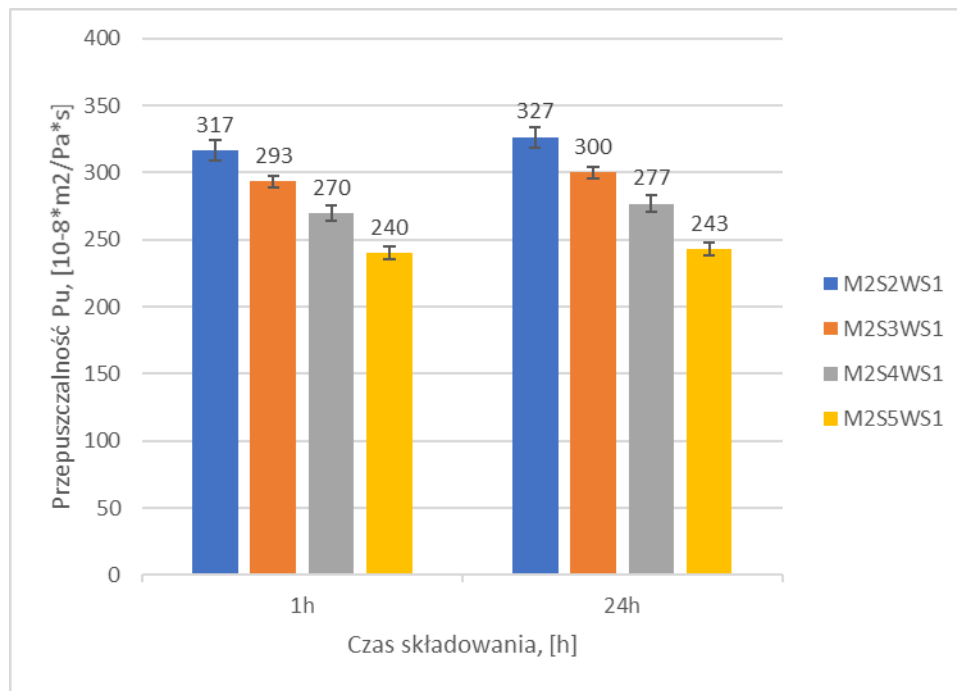
Wyniki przepuszczalnoŝci mas w stanie utwardzonym P^u zostaŁy zaprezentowane na rysunku 6.39. Analiza otrzymanych wyników wykazaŁa, że wraz ze wzrostem zawartoŝci spoiwa w masie nastąpił spadek przepuszczalnoŝci [24,165]. Powyższa zaleźnoŝć zostaŁa potwierdzona w przypadku dwóch czasów (1h i 24h) skŁadowania masy. Wzrost zawartoŝci spoiwa w masie formierskiej przyczyniŁ się do zmniejszenia iloŝci wolnych przestrzeni pomiędzy ziarnami osnowy [22,23,35]. Spoiwo jako materiaŁ o mniejszej ŝrednicy, wypeŁniŁo istniejące luki pomiędzy ziarnami piasku, zmniejszając tym samym iloŝć wolnych przestrzeni

między ziarnami osnowy, co w efekcie przełożyło się na pogorszenie przepuszczalności. Stąd im więcej spoiwa zawierała masa, tym przepuszczalność P^u była gorsza, ponieważ powietrze miało mniej wolnych przestrzeni potrzebnych do wentylacji poprzez mieszaninę.

Analiza wyników składowanych mas przez 1h wykazała, że najwyższą przepuszczalność P^u zarejestrowano dla masy o zawartości spoiwa w ilości 2%. Ponownie próg 2% stanowił punkt odniesienia dla kolejności opisywanych mas. Druga w kolejności masa o zawartości spoiwa 3%, charakteryzowała się spadkiem przepuszczalności o 8% względem pierwszej. Dalej masa o zawartości 4% spoiwa wykazała spadek o 15% w stosunku do bazowej, a przepuszczalność masy o zawartości 5% spoiwa zanotowała spadek o 24%.

Masy składowane przez okres 24h charakteryzowały się większą przepuszczalnością w stosunku do mas składowanych przez 1h, co oznacza, że warunki sezonowania w komorze klimatycznej pomimo wykazanej większej ścieralności tych mas, nie wpłynęły na pogorszenie parametrów przepuszczalności. Ponownie punktem odniesienia dla pozostałych oznaczeń w tej próbie, był wynik zarejestrowany podczas określania przepuszczalności masy z 2% zawartością spoiwa. Wynik przepuszczalności masy z 2% materiału wiążącego także osiągnął największą wartość, a kolejne analizowane masy charakteryzowały się mniejszą przepuszczalnością P^u . Masa o zawartości słodu w ilości 3% wykazała wartość przepuszczalności mniejszą o 8% od wartości bazowej. Z kolei masa o zawartości 4% słodu wykazała spadek o 15%, a masa z 5 % spoiwa zanotowała spadek P^u o 26% w stosunku do masy porównawczej.

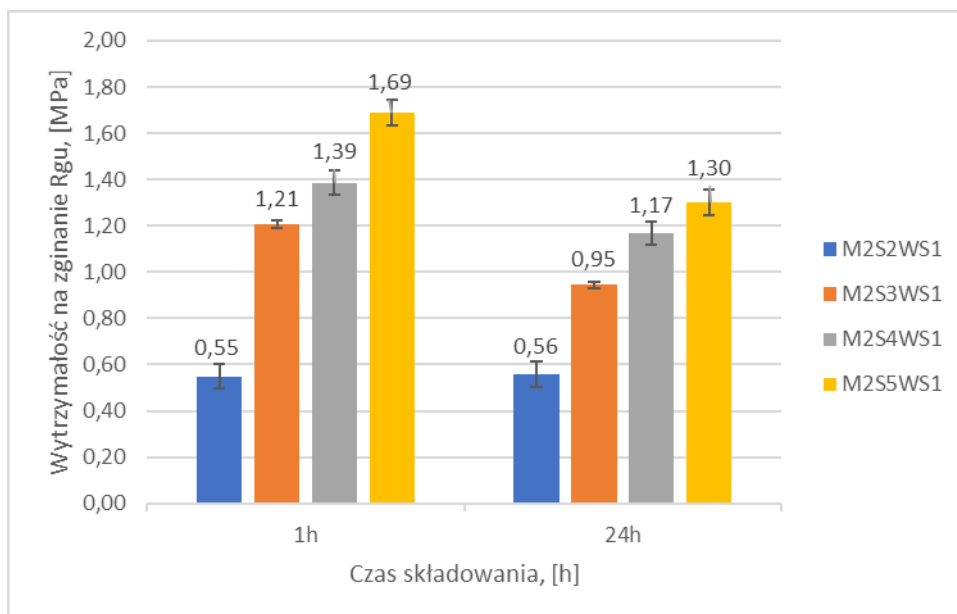
Porównanie wyników przepuszczalności mas o tej samej zawartości spoiwa, ale o różnych czasach składowania, wykazało wzrost przepuszczalności mas składowanych przez 24h w stosunku do 1h. Masy o zawartości spoiwa 2% różniły się od siebie o 3%. Masy z 3% spoiwa o 2%. Kolejne masy, czyli z 4% materiału wiążącego, zanotowały wzrost o 3%, a z ilością spoiwa wynoszącą 5% - wzrost o 1%.



Rysunek 6.39. Wyniki pomiarów przepuszczalności mas formierskich w stanie utwardzonym P^u w zależności od wpływu zawartości spoiwa

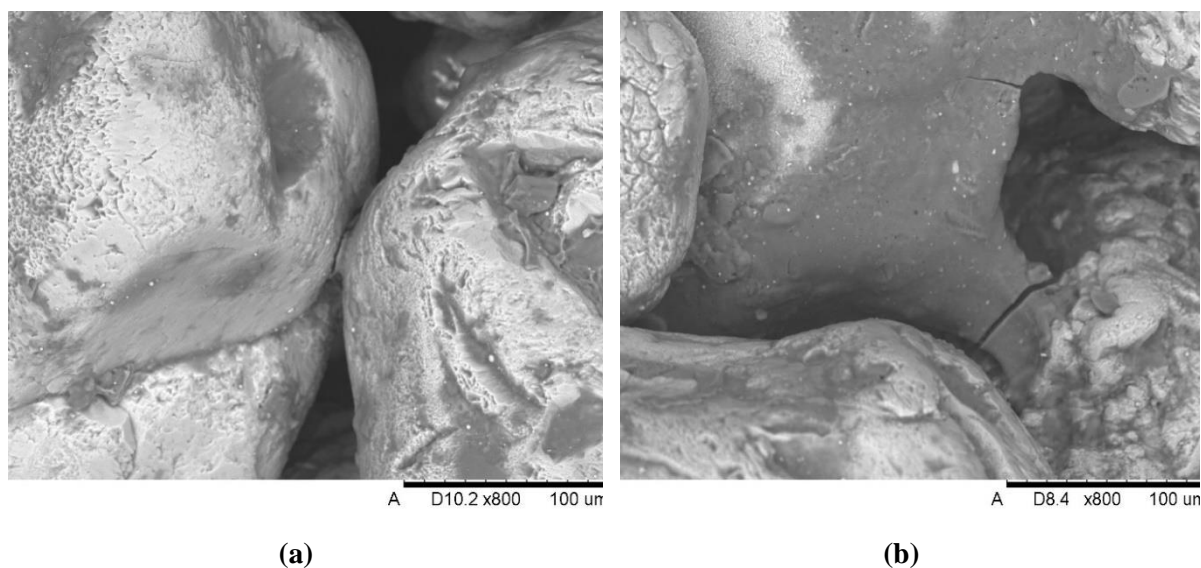
Wyniki wytrzymałości na zginanie mas w stanie utwardzonym R_g^u zostały zaprezentowane na rysunku 6.40. Zwiększenie zawartości spoiwa w masie przyczyniło się do wzrostu wytrzymałości na zginanie, zgodnie z danymi zawartymi w literaturze [24]. W przypadku masy o zawartości spoiwa w ilości 2% i czasie składowania wynoszącym 1h, otrzymano wynik wynoszący 0,55 MPa. Ponownie próg 2% stanowił punkt odniesienia dla kolejności opisywanych mas formierskich. Następna w kolejności masa z 3% spoiwa w składzie, osiągnęła wynik 1,21 MPa, co oznaczało wzrost o 120% w stosunku do masy z 2% spoiwa. Masa o zawartości 4% spoiwa osiągnęła wynik 1,39 MPa, co dało wynik większy o 152% w stosunku do pierwszej masy, a masa z 5% sładu uzyskała wynik 1,69 MPa, czyli o 207% większy od bazowego.

Z kolei w masach składowanych przez 24h uzyskano następujące wyniki. W masie o zawartości 2% spoiwa osiągnięto wynik R_g^u wynoszący 0,56 MPa i podobnie do opisu dotyczącego czasu składowania wynoszącego 1h, otrzymany wynik stanowił bazę odniesienia dla następnych pomiarów. Masa o zawartości 3% materiału wiążącego wykazała R_g^u wynoszącą 0,95 MPa, co dało wynik większy o 70% do bazowego. Kolejna z 4% sładu osiągnęła wytrzymałość 1,17 MPa, czyli wykazano wzrost wytrzymałości o 109%, a z 5% spoiwa 1,30 MPa, co dało wzrost o 132% względem bazowego.



Rysunek 6.40. Wyniki pomiarów wytrzymałości na zginanie mas formierskich w stanie utwardzonym R_g^u w zależności od wpływu zawartości spoiwa

Na rysunku 6.41 przedstawiono masy formierskie po badaniach wytrzymałości mas na zginanie R_m^u . Zdjęcia wykonano w celu przedstawienia, scharakteryzowania i porównania destrukcji mostków wiążących poszczególnych mas.



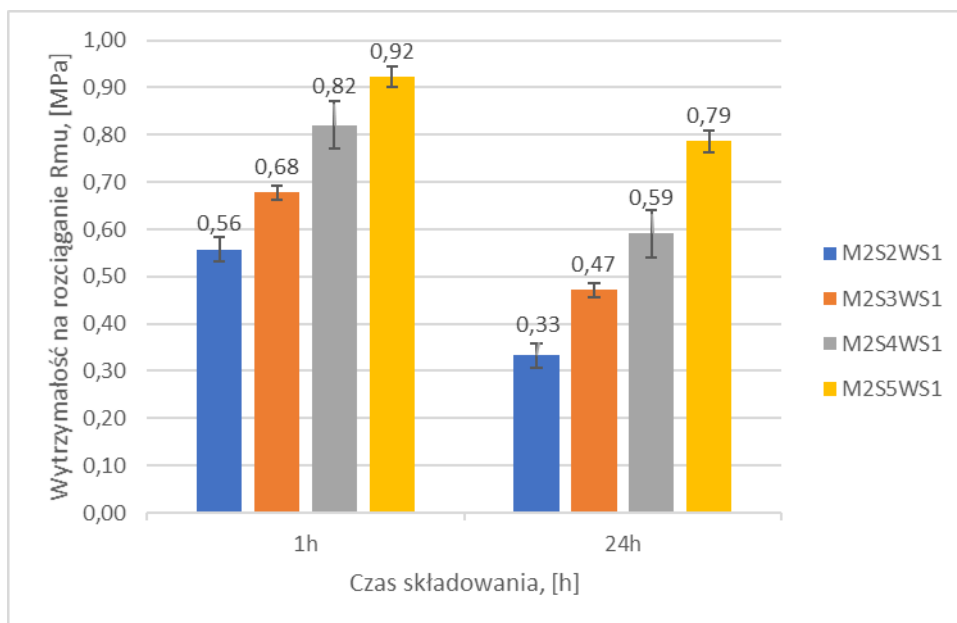
Rysunek 6.41. Destrukcja mostków wiążących po badaniach wytrzymałości mas na zginanie, zawierających spoiwa: (a) MB 2%, (b) MB 5%

Na rysunku 6.41 (a) i (b) zaobserwowano pęknięcia powstałe na mostkach łączących. W toku obserwacji wykazano, że zaobserwowane pęknięcia przedstawiają destrukcję mostków

wiązących typu kohezyjnego. Destrukcja typu kohezyjnego powstaje w układzie, w którym siły adhezji są większe od sił kohezji [46]. W trakcie wnikliwszej obserwacji rysunków 6.41 (a) i 6.41 (b) ujawniono, że na rysunku (a) wystąpiło rozłożenie kropelkowe spoiwa - w stosunku do rysunku (b). Rozłożenie kropelkowe jest charakterystyczne dla mas o mniejszej zawartości materiału wiążącego, jak i jego dużej lepkości.

Wyniki wytrzymałości na zginanie mas w stanie utwardzonym R_m^u zostały przedstawione na rysunku 6.42. Zwiększenie zawartości spoiwa w masie spowodowało wzrost wytrzymałości na rozciąganie [24,173], podobnie jak to miało miejsce podczas oznaczenia wytrzymałości na zginanie R_g^u . Analizę poszczególnych wyników rozpatrzono w stosunku do masy o zawartości 2% spoiwa, którą ponownie uznano za wartość bazową. W przypadku czasu składowania wynoszącego 1h wynik masy z 2% spoiwa wyniósł 0,56 MPa. W przypadku kolejnej masy z 3% spoiwa otrzymano wynik oznaczenia wynoszący 0,68 MPa, co oznaczało wzrost R_m^u o 21%. Dla masy o zawartości 4% siodu otrzymano wynik 0,82 MPa, który był odpowiedzialny za wzrost o 46%, a w masie o zawartości 5% materiału wiążącego otrzymano wynik 0,92 MPa, co stanowiło wzrost o 64%.

Na potrzeby analizy wyników czasu odstawienia wynoszącego 24h wyznaczono, jak wyżej, wynik próby R_m^u masy z 2% zawartością spoiwa jako punkt odniesienia dla pozostałych oznaczeń w tym badaniu. Podczas oznaczenia masy o zawartości 2% spoiwa wykazano, że jej wytrzymałość na rozciąganie R_m^u wyniosło 0,47 MPa. Podczas próby masy o zawartości 3% spoiwa otrzymano R_m^u wynoszącą 0,47 MPa, co oznaczało wzrost wytrzymałości o 42% względem bazy. Badanie kolejnej masy, czyli z 4% siodu dało wynik wynoszący 0,59 MPa, co wykazało wzrost o 79% w stosunku do bazowego. Natomiast oznaczenie masy z 5% spoiwa i dało wynik R_m^u wynoszącym 0,79 MPa w wyniku czego osiągnięto wzrost wytrzymałości o 139%.



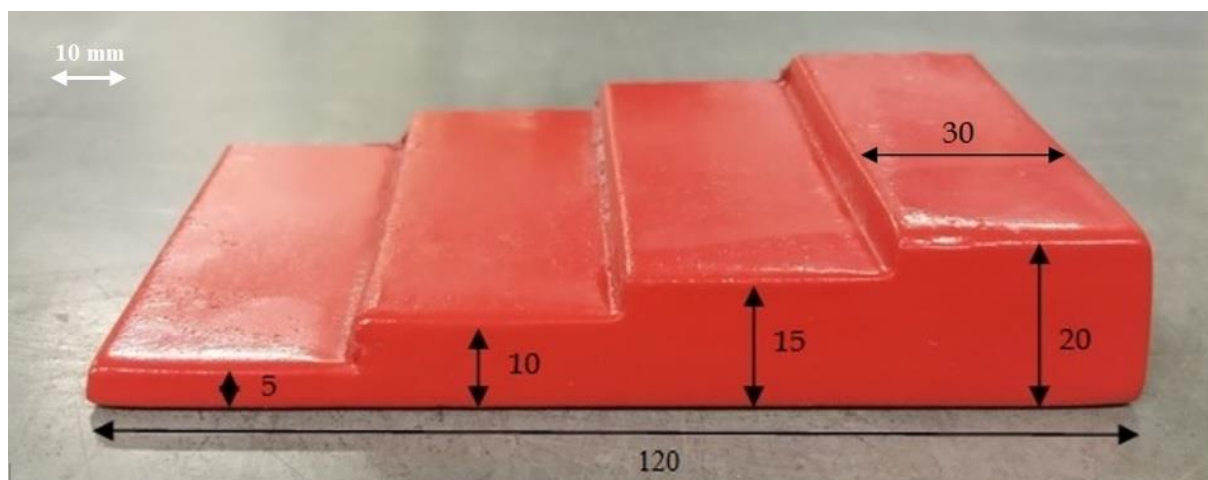
Rysunek 6.42. Wyniki pomiarów wytrzymałości na rozciąganie mas formierskich w stanie utwardzonym R_m^u w zależności od wpływu zawartości spoiwa

Wzajemne porównanie wyników mas składowanych przez 1h i 24h miało podobny charakter, jak w przypadku oznaczenia R_g^u . Składowanie w komorze klimatycznej kształtek przez czas 24h spowodowało, że nastąpił spadek wytrzymałości w przypadku wyników dla tego czasu względem czasu składowania wynoszącego 1h. Ocena mas o zawartości 2% spoiwa wykazała spadek wytrzymałość R_m^u w przypadku czasu składowania 24h względem 1h. Zarejestrowany spadek wyniósł 14%. W przypadku mas z 3% siodu spadek wyniósł 31%, a mas o zawartości spoiwa 4% spadek wyniósł 28% w stosunku do wartości bazowej. Oznaczenie w R_m^u masy z 5% materiału wiążącego wykazało spadek o 14%.

7. Odlewy doświadczalne

7.1. Wpływ masy formierskiej na odlewy z żeliwa

Do wykonania odlewów zastosowano żeliwo szare EN-GJL-250. Formy na odlewy żeliwne zostały wykonane metodą formowania ręcznego (ubijakiem ręcznym) w dwóch skrzynkach z zastosowaniem modelu niedzielonego. Był to model schodkowy, który został przedstawiony na rysunku 7.1.



Rysunek 7.1. Model schodkowy [174,175]

Masy formierskie, z których przygotowano formy zostały przygotowane zgodnie z instrukcjami zawartymi w literaturze [24]. Po naważeniu składników dla poszczególnych mas, suche składniki mieszano ze sobą w mieszarce. Do tego celu zastosowano laboratoryjną mieszarkę krążnikową LM-1. Czas mieszania suchych składników wyniósł 1 minutę. Następnie dodano wodę destylowaną [157], a czas mokrego mieszania wyniósł 3 minuty. Taka procedura przygotowania mas została powtórzona, dla każdej z mas z osobna. Warunki otoczenia podczas przygotowywania mas formierskich były zbliżone. Temperatura powietrza wynosiła 20°C przy wilgotności powietrza około 40%. Po wymieszaniu składników ze sobą, masy zamykano w szczelnym pojemniku na czas 60 minut w celu ujednorodnienia zawartości wilgoci w całej objętości masy. Całkowita masa suchych składników wynosiła 5kg. Skład przygotowanych mas formierskich przedstawiono w tabeli 7.1.

Tabela 7.1. Skład mas formierskich użytych w badaniach

Piasek krzemowy drobny (% wag.)	Rodzaj spoiwa	Spoiwo (% wag.)	Woda destylowana (% wag.)
98	słód jęczmienny – MB 2%	2	2
95	słód jęczmienny – MB 5%	5	5
95	szkło wodne – WG 5%	5	-
92	bentonit – B 8%	8	0,8
97	żywica nowolakowa – RSC	3	-

Osnową dla sporządzanych mas był piasek kwarcowy, pochodzący z kopalni Grudzeń Las, o frakcji głównej klasy 1K 0,20/0,16/0,10, zgodnie z wymaganiami normy PN-85/H-11001. W trakcie badań nie wykonano analizy sitowej.

Dwie masy przygotowano na bazie spoiwa ze słodu jęczmiennego. Jedna w ilości 2% (MB 2%), druga w ilości 5% (MB 5%). Stosunek wodno-spoiwowy dla obu mas wyniósł 1:1. Trzecią masę sporządzono ze szkła wodnego sodowego 145 w ilości 5% (WG 5%). Czwartą masę przygotowano z materiału wiążącego (lepiszcze), w postaci bentonitu Specjal (B) w ilości 8% i 0,8 części wagowych wody. Piątą masę stanowiła masa termoutwardzalna, która została przygotowana fabrycznie przez firmę Zębiec. Masę dobrano tak, aby jej osnowa z piasku kwarcowego była tej samej frakcji głównej, co pozostałe cztery masy. Spoiwem tej masy (RSC), czyli tzw. piasku powleczonego była żywica nowolakowa. Oznaczenie handlowe piasku ZGM D0128 [176].

Wytopy przeprowadzono w piecu indukcyjnym średniej częstotliwości Typ PI 30 (ELKON, Poland) stosując tygiel o pojemności 6 kg. Stop modyfikowano podczas topienia. Materiałem wsadowym było żeliwo szare o składzie: 3,52% C; 1,80% Si; 0,76% Mn; 0,19% P; 0,01% S.

Po stopieniu i przegrzaniu żeliwa do temperatury 1350÷1400°C, ściągnięto żużel. Następnie wprowadzono żelazokrzem (FeSi75T) oraz nawęglacz w ilości około 1,3% w stosunku do masy żeliwa. Po stopieniu dodatków ponownie oczyszczono powierzchnię lustra metalu i przystąpiono do odlewania. Przygotowane wcześniej formy zalano grawitacyjnie w poziomie. Formy do prób przygotowano z różnych mas formierskich, w celu porównania wykonanych w nich odlewów oraz weryfikacji samych mas po zalaniu. Wykonane odlewy po zakrzepnięciu i ostygnięciu wybito z form i poddano oględzinom oraz dalszym badaniom. Skład chemiczny otrzymanych odlewów określono za pomocą spektrometru S1 Mini Lab (GNR, Włochy), a wyniki pomiarów zamieszczono w tabeli 7.2.

Tabela 7.2. Skład chemiczny żeliwa stosowanego na odlewy próbne

Skład chemiczny [%wg]										
Żeliwo	C	Si	Mn	Ni	Cu	Mo	Cr	Al	P	S
	3,55	3,32	0,46	0,14	0,20	0,11	0,03	0,03	1,21	0,20

Ogłędzinom poddano także same formy, czyli zastosowany materiał formierski. Na rysunku 7.2 przedstawiono zdjęcie nieoczyszczonego i niewybitego z formy odlewu wykonanego z masy zawierającej MB 2%.



Rysunek 7.2. Otwarta forma po ostudzeniu, wykonana z masy zawierającej MB 2%

Natomiast na rysunku 7.3 zamieszczono zdjęcie odlewu po wybiciu z formy oraz po wstępnym oczyszczeniu.



Rysunek 7.3. Odlew wybity z formy z sporządzonej z masy zawierającej MB 2%

W trakcie badań analizie poddano również głębokość przepalenia obu mas po procesie odlewania. Na rysunku 7.4 przedstawiono zaobserwowaną różnicę w grubości warstw przypalonych mas. Występująca dysproporcja grubości pomiędzy analizowanymi masami związana była z różną zawartością spoiwa w materiałach formierskich. Masa o większej zawartości spoiwa wykazała grubszą warstwę przepalanej masy. Większa zawartość słodu jęczmiennego w tej masie była równoznaczna z większą ilością materiału organicznego w jej składzie, który mógł i uległ spaleni. Przełożyło się to na większą ilość ciepła przepływającego w głąb masy formierskiej. Natomiast w masie o mniejszej zawartości spoiwa - 2%, znajdowało się więcej osnowy piaskowej, która zniwelowała możliwość równie głębokiego spalania słodu, jak w masie z 5% spoiwa.



Zdjęcie 7.4. Grubość warstwy przepalanej masy formierskiej zawierającej:
(a) MB 2%, (b) MB 5%

Wykonane odlewy poddano ocenie wizualnej oraz analizie numerycznej. Do oceny numerycznej parametrów powierzchni zewnętrznej odlewów zastosowano badanie chropowatości. Pomiary zrealizowano przy użyciu testera chropowatości powierzchni SV-3200 (MITUTOYO, Japonia), który przedstawiono na rysunku 7.5. Pomiary wykonano zgodnie z normami EN ISO 4287:1998/AC:2008 i PN-EN ISO 4288:2011. Do wykonania pomiarów aparat wyskalowano w następujący sposób:

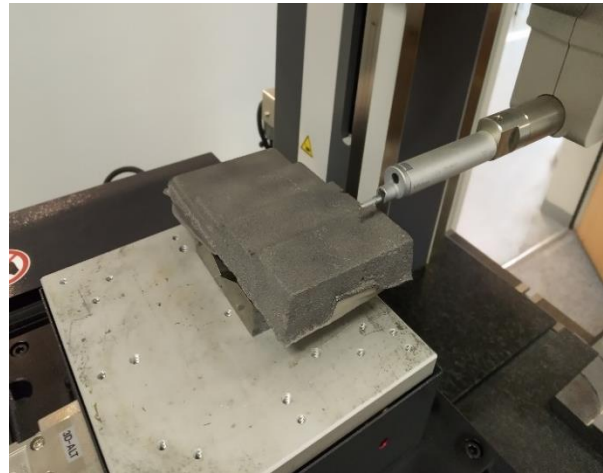
- długość pomiaru (X) 15,0000 mm,
- krok pomiaru 0,0005 mm,
- prędkość pomiaru 1,00mm/sec,

- zakres osi (Z) 0,800mm.

Wybrane ustawienia pozwoliły na ocenę powierzchni o średniej jakości wykonania (stanu powierzchni zewnętrznej). Dla analizy chropowatości analizowanych odlewów, okazały się one wystarczające.



(a)



(b)

Rysunek 7.5. Profilometr MITUTOYO SV-3200:

(a) widok ogólny, (b) analizowana próbka

Przed przystąpieniem do badań, odlewy oczyszczono powierzchniowo poprzez piaskowanie. Już na tym etapie wstępna ocena wizualna powierzchni zewnętrznej odlewów wykazała różnice w chropowatości. W celu wstępnej weryfikacji porównano wszystkie odlewy za pomocą wzorców chropowatości odlewów żeliwnych Instytutu Odlewnictwa C10-C320 wg. PN-67/H83140. Zastosowany wzorzec przedstawiono na rysunku 7.6. Na podstawie oględzin wykazano, że otrzymane odlewy charakteryzują się chropowatością reprezentowaną pomiędzy wzorcami od C20 do C80.



Rysunek 7.6. Wzorzec chropowatości odlewów żeliwnych Instytutu Odlewnictwa C10-C320

Numeryczne pomiary chropowatości zostały natomiast wykonane na wspomnianym wyżej profilometrze. Pomiar na aparacie wykonano wzdłuż każdego ze „schodków” zgodnie z podanym wyżej wyskalowaniem. W trakcie pomiarów wyznaczono wartości Ra i Rz [177]:

Ra – w rozumieniu średniego arytmetycznego odchylenia profilu od linii średniej

$$Ra \approx \frac{1}{n} \sum |y_n|$$

gdzie:

y_n – stanowi odchylenie n-tego punktu pomiarowego od linii średniej;

oraz

Rz – jako sumy wysokości najwyższego wzniesienia i najgłębszego wgłębienia.

$$Rz = \frac{W1 + W2 + W3 + W4 + W5}{5} + \frac{D1 + D2 + D3 + D4 + D5}{5}$$

gdzie:

W - stanowi pięć największych wzniesień na danym odcinku pomiarowym l,

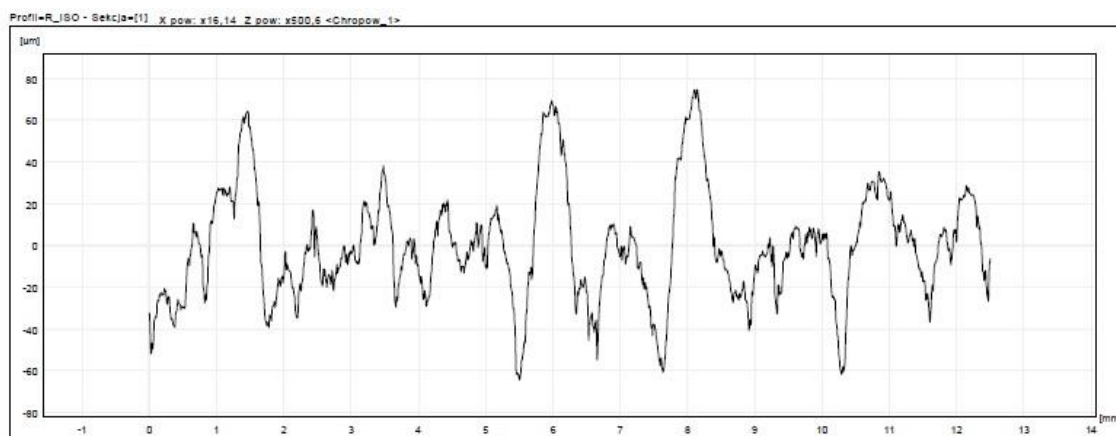
D - stanowi pięć największych dołków na danym odcinku pomiarowym l.

Otrzymane wyniki przedstawiono w tabeli 7.3.

Tabela 7.3. Wyniki pomiarów chropowatości odlewów wykonanych w formach z mas formierskich z dodatkiem różnych spoiw

Nr schodka odlewu próbnego	Ra_{av} / Rz_{av} dla odlewów wykonanych w formach z mas z dodatkiem różnych spoiw				
	MB 2%	MB 5%	WG 5%	B 8%	RCS
1	10,8130	8,2973	12,6998	18,8292	8.1663
	—	—	—	—	—
2	71.8486	58,5037	69,082	87,2708	83,5917
	—	—	—	—	—
3	13.8019	12,9511	14,8688	22.4032	6,4821
	—	—	—	—	—
4	79.7763	79,4316	81.4624	104.0351	92,6132
	—	—	—	—	—
Średnia wartość ze wszystkich schodków	13.9996	16,004	12,3565	18,1374	10.633
	—	—	—	—	—
Średnia wartość ze wszystkich schodków	89,3288	90.9578	81.4827	92,1897	89.5778
	—	—	—	—	—
Średnia wartość ze wszystkich schodków	11,5767	14,5426	11,8558	20,3440	10.5243
	—	—	—	—	—
Średnia wartość ze wszystkich schodków	79.5225	90,9488	75.8473	102.5992	86.0159
	—	—	—	—	—
Średnia wartość ze wszystkich schodków	12.55	12,95	12,95	21,43	8.95
	—	—	—	—	—
Średnia wartość ze wszystkich schodków	80.12	79,96	76.97	96.52	87.95
	—	—	—	—	—

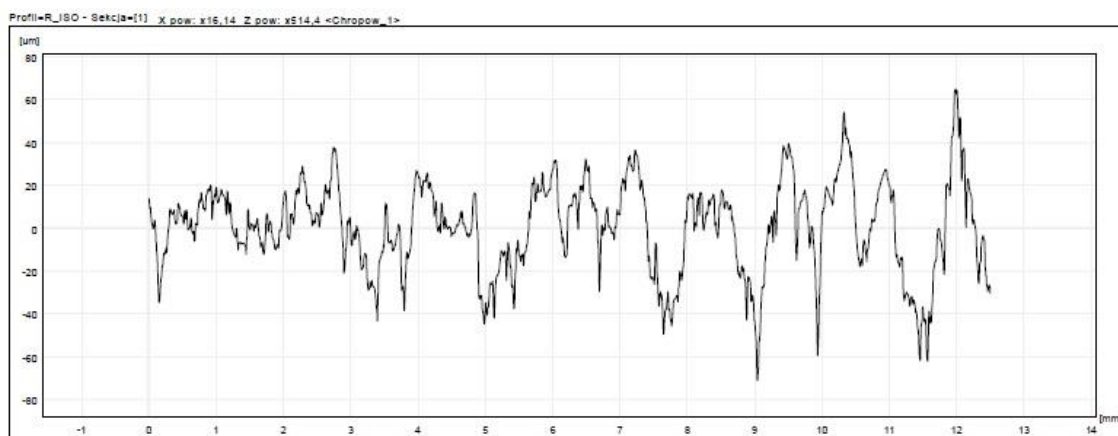
Największą chropowatość zaobserwowano i zmierzono na powierzchni odlewu wykonanego w masie z bentonitem B 8%. Uśredniona wartość dla parametru Ra z czterech „schodków” (czyli czterech grubości odlewu) wyniosła 21,43 μm, a dla parametru Rz – 96,52 μm. Obraz oczyszczonej powierzchni omawianego odlewu został przedstawiony na rysunku 7.7. Razem z obrazem zdjęcia odlewu, przedstawiono zarejestrowany wykres chropowatości dla pierwszego stopnia. Taką zasadę prezentowania wykresów zastosowano dla każdego z omawianych odlewów w poniższej pracy.



Rysunek 7.7. Surowy odlew wykonany z masy B 8%.

Profilogram powierzchni dla 1 schodka odlewu

Najmniejszą chropowatość zarejestrowano na powierzchni odlewu wykonanego w formie z piasku otaczanego RSC, który przedstawiono na rysunku 7.8. Średnia wyników dla parametru wyniosła R_a 8,95 μm , a dla R_z – 87,95 μm . Dość duża wartość parametru R_z związana była z częściowym uszkodzeniem formy (widocznym głównie na obrzeżach odlewu) powstałym w trakcie oddzielania modelu od formy. Niezupełnie spolimeryzowana (związana) masa uległa częściowemu przyklejeniu do modelu. Formę wykonano metodą Croninga.



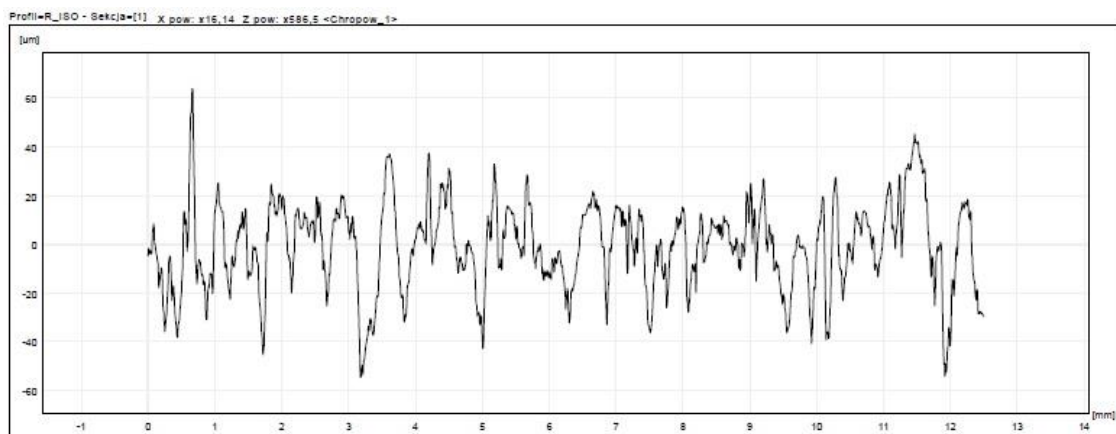
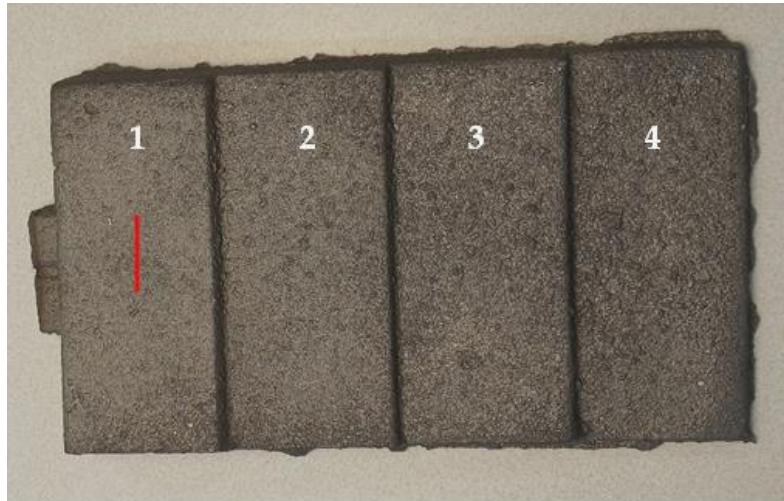
Rysunek 7.8. Surowy odlew wykonany z masy RSC.

Profilogram powierzchni dla 1 schodka odlewu

Otrzymane wyniki chropowatości odlewów wykonanych w masach ze słodu jęczmiennego o zawartości spoiwa MB 2% i MB 5% wykazały, że były one porównywalne z wynikami otrzymanymi dla odlewu z masy na szkło wodnym WG 5%. Wartość średnia wyników parametru Ra dla odlewu z masy MB 2% wyniosła 12,55 µm, a parametru Rz – 80,12 µm. Obraz powierzchni i wykres chropowatości przedstawiono na rysunku 7.9.

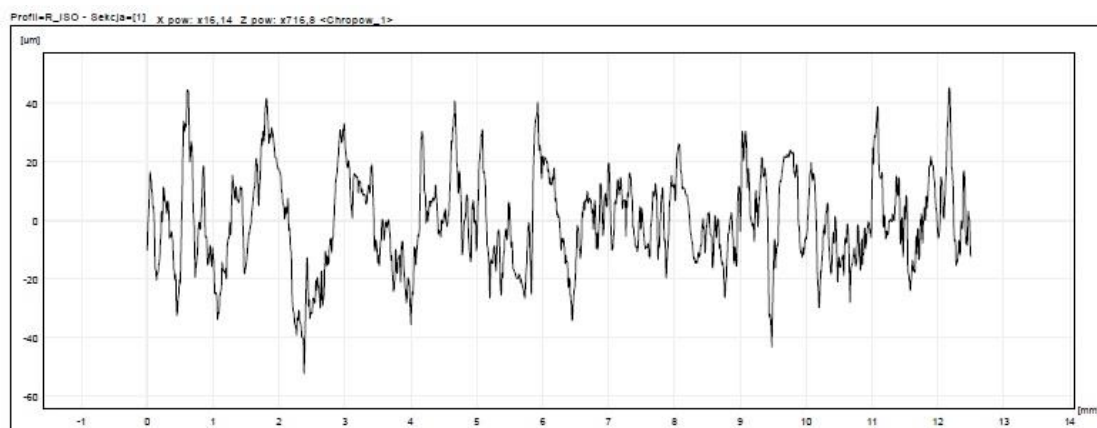
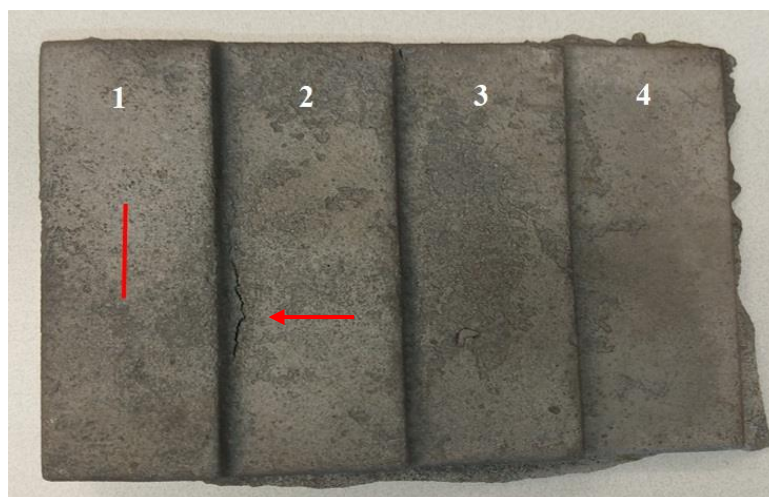
Uśrednione wyniki drugiego odlewu o zawartości MB 5% spoiwa ze słodu jęczmiennego wyniosły odpowiednio dla parametru Ra 12,95 µm i dla Rz 79,96µm. Porównanie wyników Ra i Rz obu odlewów wykonanych w masach ze słodem wykazało, że były do siebie zbliżone. Jednakże, gdy porównano powierzchnię zewnętrzną wykazano następujące różnice. Na rysunku 7.10, czyli MB 5%, zaobserwowano na powierzchni jednego ze schodków, tuż obok zmiany grubości odlewu, niezgodność odlewniczą w postaci pęknięcia. Przedstawiona niezgodność powstała w wyniku wystąpienia naprężeń skurczowych, które zostały wywołane określonym zasileniem odlewu oraz występującą różnicą grubości ścianki odlewu. Z kolei na rysunku 7.9, czyli MB 2%, nie zaobserwowano podobnych defektów. Wyciągnięto z tego faktu

wniosek, że mniejsza zawartość spoiwa ze słodu jęczmiennego oznacza mniejszą ilość materiału ulegającego przepaleniu, co jest równoznaczne z mniejszą ilością powstających gazów.



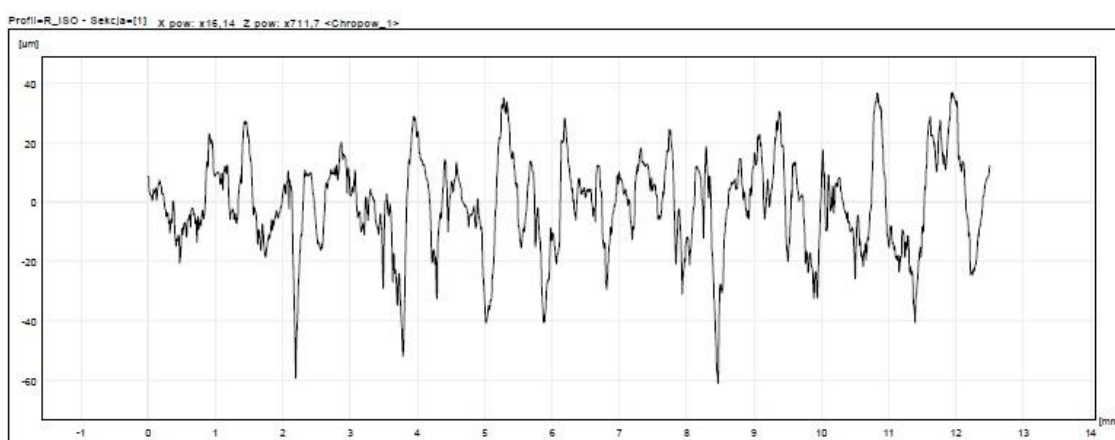
Rysunek 7.9. Surowy odlew wykonany z masy MB 2%.

Profilogram powierzchni dla 1 schodka odlewu



Rysunek 7.10. Surowy odlew wykonany z masy MB 5%.
Profilogram powierzchni dla 1 schodka odlewu

Wspomniane powyżej wyniki chropowatości dla odlewu z masy ze szkłem wodnym WG 5% były następujące. Zmierzony parametr Ra wyniósł $12,95\mu\text{m}$, a parametr Rz $76,97\mu\text{m}$. Oznaczało to, że uśredniony parametr Ra dla WG 5% był identyczny z parametrem Ra dla MB 5%. Natomiast zmierzony parametr Rz masy WG5% był najmniejszy spośród wszystkich analizowanych odlewów. Obraz powierzchni i wykres chropowatości przedstawiono na rysunku 7.11.



Rysunek 7.11. Surowy odlew wykonany z masy WG.

Profilogram powierzchni dla 1 schodka odlewu

Otrzymane wartości parametrów R_a i R_z pozwoliły na ocenę jakości powierzchni (chropowatości) otrzymanych odlewów ze słodu jęczmiennego MB 2% i MB 5%. W tym celu posłużono się tabelą 7.4. Według przedstawionej tam klasyfikacji otrzymane odlewy sklasyfikowano jako: *odlewanie w piasku o dokładności określonej jako – dokładne* (patrz [niebieskie zaznaczenie](#) w tabeli 7.4).

Tabela 7.4. Orientacyjne przedziały parametru chropowatości Ra uzyskiwane w różnych procesach wytwarzania [178]

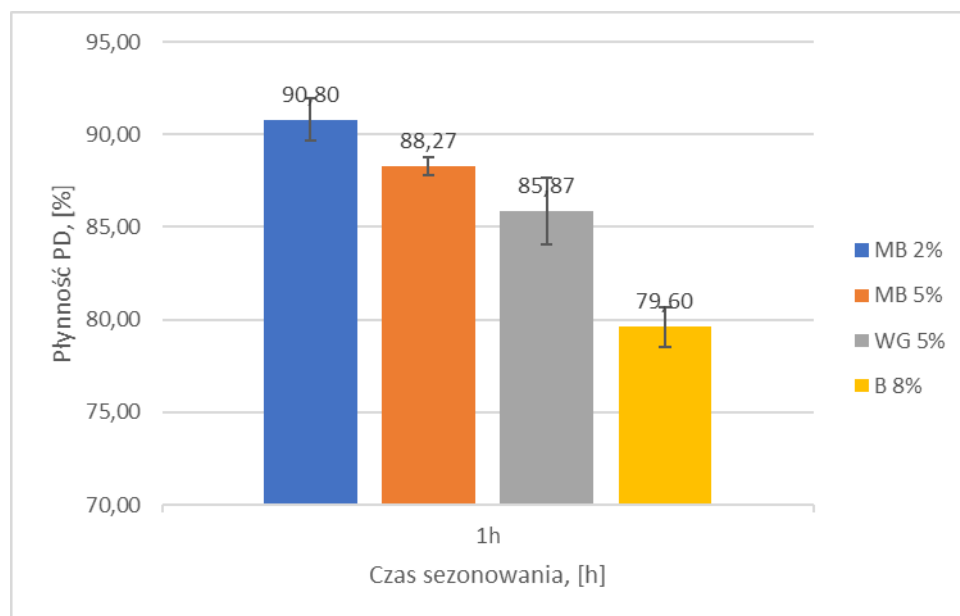
Rodzaj obróbki	Dokładność	Wartość parametru Ra											
		100	50	25	12,5	6,3	3,2	1,6	0,8	0,4	0,2	0,1	0,05
Odlewanie w piasku	zwykłe	X	X	X									
	dokładne		X	X	X								
Odlewanie w kokilach	zwykłe		X	X	X								
	dokładne					X	X						
Odlewanie wtryskowe	zwykłe					X	X						
	dokładne							X	X				

7.2. Porównanie własności mas formierskich użytych do wykonania odlewów próbnych z żeliwa

W celu porównania mas formierskich zastosowanych do wykonania odlewów próbnych, przeprowadzono podstawowe badanie własności wytrzymałościowych tychże mas. Badaniom poddano pięć mas, które zostały omówione w rozdziale 7.1. Uzyskane wyniki przedstawiono na rysunkach 7.12-7.16.

Na rysunku 7.12 przedstawiono wyniki oznaczenia płynności P_D poszczególnych mas formierskich. Porównanie mas ze słodem jęczmiennym wskazało, że wraz ze zwiększeniem zawartości spoiwa od MB 2% do MB 5%, zarejestrowano spadek płynności. Również wyniki masy na bazie szkła wodnego WG 5% oraz masy z bentonitem B 8%, pomimo braku odniesień do innych zawartości tego samego materiału wiążącego w pracy, wpisały się w opisaną w literaturze [24] ogólną zasadę wyjaśniającą wpływ wzrostu zawartości materiału wiążącego na przepuszczalność mas formierskich. Analogicznie przedstawione zagadnienie wyjaśniła mechanika gruntów. Zwiększenie zawartości gliny w gruntach, czyli w przypadku mas formierskich materiału wiążącego, spowodowało zmniejszenie płynności gruntu. Ta prawidłowość związana była z występującą różnicą wielkości ziaren piasku i gliny, co przełożyło się na zwiększenie wartości współczynnika tarcia międzycząsteczkowego [179]. Częsteczki gruntu o różnej wielkości, ulegają większemu zagęszczeniu (sprasowaniu). W związku z tym powstaje więcej punktów styku pomiędzy poszczególnymi cząsteczkami, a zatem następuje zwiększenie współczynnika tarcia.

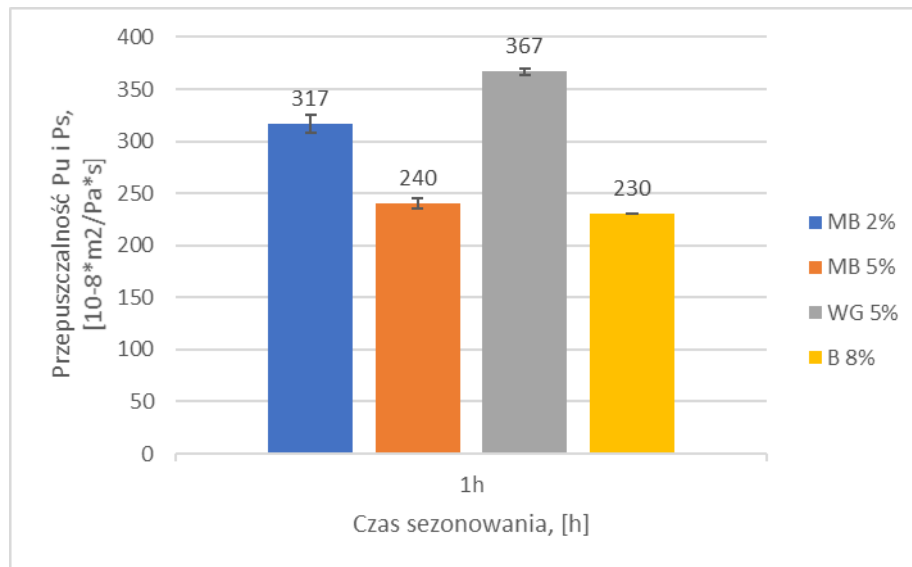
Analiza otrzymanych wyników płynności analizowanych materiałów, wykazała, że każda z badanych mas uzyskała dobrą płynność P_D , zbliżoną lub przekraczającą wartość 80%, którą w literaturze określono jako dobrą [24]. W porównaniu zabrakło oznaczenia płynności masy RSC, ponieważ producent gotowej masy RSC nie wykonuje tego oznaczenia.



Rysunek 7.12. Wyniki pomiarów płynności P_D mas z różnymi spoiwami

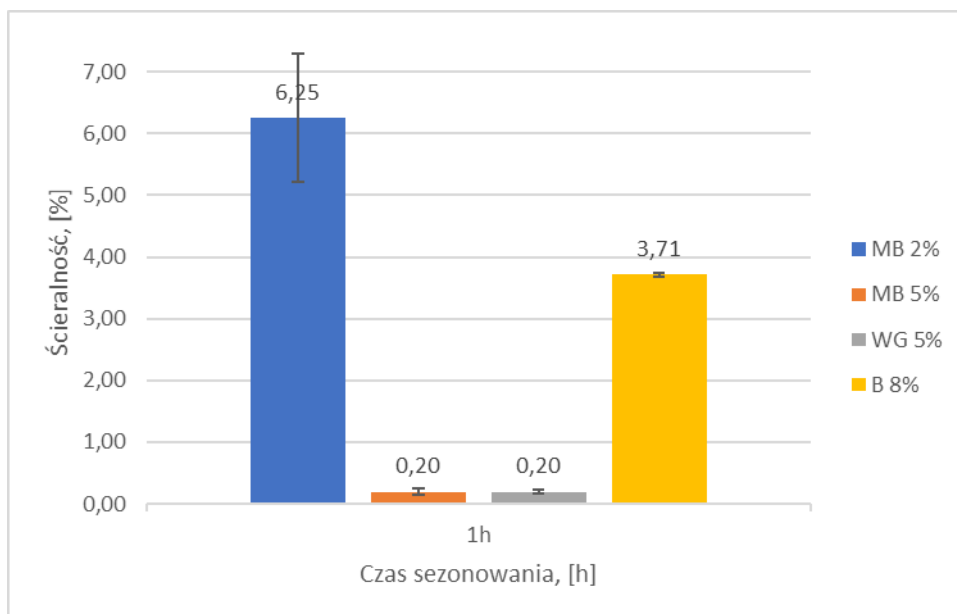
Wyniki przepuszczalności analizowanych mas formierskich P^u i P^s zaprezentowano na rysunku 7.13. Na podstawie analizy zarejestrowanych wartości potwierdzono prawidłowość, że wraz ze wzrostem zawartości spoiwa w masie wykazano zmniejszoną przepuszczalność [180]. Tę prawidłowość zaobserwowano na podstawie otrzymanych wyników P^u i P^s mas MB 2%, MB 5% i B 8%. Z kolei wartość przepuszczalności masy ze szkłem wodnym w porównaniu do pozostałych mas wyraźnie różniła się od innych przedstawionych na rysunku 7.13 wyników. Różnica była spowodowana zastosowaniem spoiwa – szkło wodne, które wiązało ziarna piasku zdecydowanie mocniej od pozostałych zastosowanych materiałów wiążących. W efekcie mocno związane ze sobą ziarna piasku nie uległy przemieszczeniu, względnie oderwaniu podczas oznaczenia, co przełożyło się na większą wartość przepuszczalności. Z kolei większa wartość przepuszczalności masy o mniejszej zawartości materiału wiążącego – MB 2%, związana była z większą powierzchnią wolnych przestrzeni pomiędzy ziarnami piasku [145,181,182]. W przypadku stosowania w technologii mas formierskich spoiwa organicznego (jakim jest analizowany ślód jęczmienny), istotną kwestię stanowi dobra przepuszczalność mas formierskich, ponieważ masy ze spoiwami organicznymi

wykazują tendencję do wydzielania znacznych ilości gazów podczas zalewania form. Z tego względu, korzystniejsze było zastosowanie masy o mniejszej zawartości siodu.



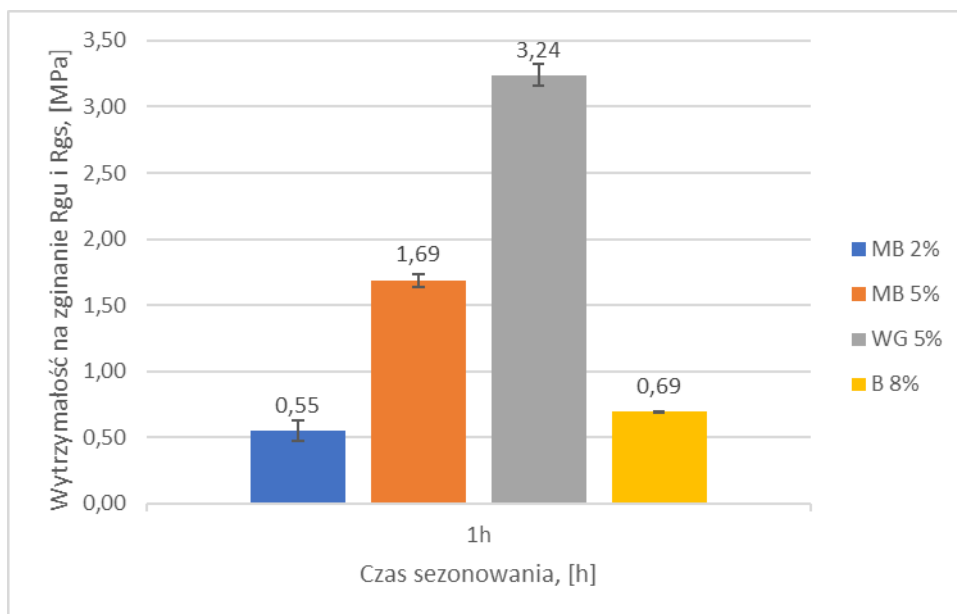
Rysunek 7.13. Wyniki pomiarów przepuszczalności różnych mas formierskich P^u i P_s^s

Na rysunku 7.14 przedstawiono wyniki pomiarów ścieralności S^u i S^s . W przypadku mas ze siodem jęczmiennym zwiększenie zawartości spoiwa wydatnie przyczyniło się do zmniejszenia ubytku masy. W efekcie zwiększenie zawartości analizowanego spoiwa do 5% pozwoliło na otrzymanie ścieralności S^u o wartości 0,20%, która była analogiczna do masy ze szkłem wodnym o zawartości 5%. W efekcie obniżenie wartości ścieralności może w produkcji przemysłowej przełożyć się na zmniejszenie lub wyeliminowanie określonego rodzaju niezgodności odlewniczych, np.: zapiaszczenia (W 406) [183].



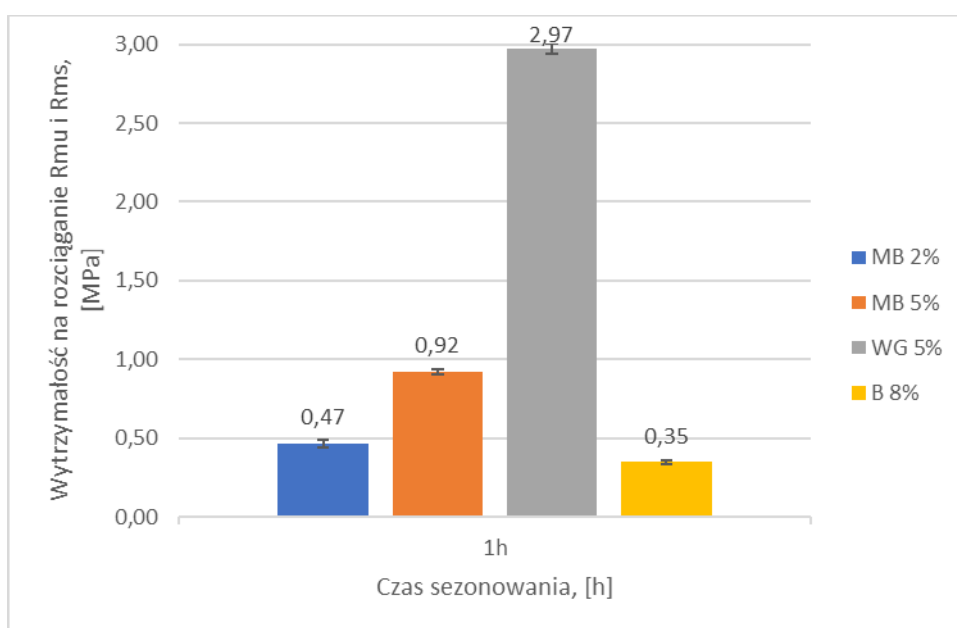
Rysunek 7.14. Wyniki pomiarów odporności na ścieralność S różnych mas formierskich

Wyniki pomiarów wytrzymałości na zginanie R_g^u i R_g^s analizowanych mas formierskich przedstawiono na rysunku 7.15. Analiza mas ze spoiwem ze słodu jęczmiennego wykazała istotne zwiększenie wytrzymałości na rozciąganie wraz ze wzrostem spoiwa. Natomiast najwyższą wytrzymałość w tym oznaczeniu zarejestrowano w przypadku masy ze szkłem wodnym WG 5%. Jednakże według danych pochodzących od producenta masy z piasku powleczonego żywicą RSC wynikało, że wytrzymałość na zginanie tej masy wynosiła około 8 MPa [<https://www.zebiec.pl/minerały/piaski-powleczone-zywica/> dane dostępne na dzień 06.12.21.]). Oznaczałoby to, że najlepszą wytrzymałość spośród analizowanych mas wykazała masa z żywicą RSC.



Rysunek 7.15. Wyniki pomiarów wytrzymałości na zginanie R_g^u i R_g^s różnych mas formierskich

Wyniki próby rozciągania analizowanych mas formierskich R_m^u i R_m^s przedstawiono na rysunku 7.16. Analiza wyników mas ze słodem jęczmiennym wykazała analogicznie do wyników próby wytrzymałości na zginanie, że wzrost zawartości materiału wiążącego wpłynął na zwiększenie wytrzymałości na rozciąganie. Ta prawidłowość stanowi normę, która została opisana w literaturze [24]. Największą wytrzymałością na rozciąganie spośród analizowanych mas wykazano w przypadku masy ze szkłem wodnym. Następna w kolejności była masa MB 5%.



Rysunek 7.16. Wyniki pomiarów wytrzymałości na rozciąganie R_m^u i R_m^s różnych mas formierskich

Porównanie analizowanych w pracy materiałów, z innymi wykorzystywanymi w przemyśle wykazało, że masy ze spoiwem ze słodu jęczmiennego charakteryzowały się: dobrą płynnością, małą ścieralnością (MB 5%), dobrymi właściwościami wytrzymałościowymi. Jednakże otrzymanie określonych parametrów mas ze sładem, uzależnione było od zastosowania określonych zawartości spoiwa, analogicznie do innych materiałów formierskich stosowanych w praktyce przemysłowej.

7.3. Odlewy żeliwne wykonane w przemyśle

W celu sprawdzenia masy tezy badawczej w rzeczywistych warunkach podjęto decyzję o wykonaniu odlewów w warunkach przemysłowych. Do wykonania odlewów zastosowano żeliwo szare EN-GJL-200 wg. normy EN-JIL1030. Według starych oznaczeń ten rodzaj żeliwa określano jako ZL-200. Wybrany przez odlewnię gatunek żeliwa stosowany jest na odlewy, od których wymagana jest dobra wytrzymałość, szczelność i odporność na zużycie. Gatunek EN-GJL-200 służy do produkcji odlewów kół zębatach, kół ślimakowych maszyn, cylindrów, tłoków, kadłubów silników oraz przewodnic.

Formy odlewnicze wykonano metodą formowania ręcznego (ubijakiem ręcznym) w dwóch skrzynkach z zastosowaniem modelu niedzielonego, czyli w ten sam sposób, jak to zrobiono w laboratorium uczelnianym. Skład mas formierskich przedstawiono w tabeli 7.5. Zastosowano tę samą zawartość spoiwa, jak w przypadku odlewów wykonanych w laboratorium oraz tą samą zawartość wody.

Tabela 7.5. Skład mas formierskich zastosowanych do sporządzenia form odlewniczych w przemyśle

Przeznaczenie	Piasek krzemowy średni (% wag.)	Rodzaj spoiwa	Spoiwo (% wag.)	Woda destylowana (% wag.)
Forma	98	słód jęczmienny – MB 2%	2	2
Forma	95	słód jęczmienny – MB 5%	5	5

Do wykonania form zastosowano model koła zębatego, który został przedstawiony na rysunku 7.17. Wymiary wykorzystanego modelu koła zębatego były następujące:

- wysokość piasty – 10 mm,
- średnica piasty – 200 mm,
- wysokość zębów – 15 mm,

- szerokość zębów – 10 mm,
- średnica wewnętrzna – 100 mm.



(a)



(b)

Rysunek 7.17. Model zastosowany do wykonania odlewu w przemyśle:

(a) widok z góry, (b) widok od spodu

Na rysunku 7.18 przedstawiono kolejne etapy przygotowania formy do zalania. Na rysunku 7.18 (a) zaprezentowano wykonaną formę z masy o 2% analizowanego spoiwa po procesie suszenia. Dla obu zawartości spoiwa, czyli 2% i 5%, zastosowano jednakowe parametry suszenia, które były takie same, jak w przypadku form przygotowanych w laboratorium. Formy suszono w temperaturze 150 °C przez okres 1h. Z kolei na rysunku 7.18 (b) przedstawiono proces nanoszenia pokrycia. Zastosowane pokrycie to GRAFMAL G3 firmy KRATOS Sp. z o.o. Na kolejnym rysunku 7.18 (c) przedstawiono wypalenie pokrycia. Następnie tak przygotowane formy zostały przetransportowane w pobliże pieca do zalania.



(a)



(b)



(c)

Rysunek 7.18. Przygotowanie form do zalania:

(a) forma po wysuszeniu, (b) naniesienie pokrycia na formy, (c) wypalenie pokrycia

Wytop wykonano 29 listopada 2022 roku w Odlewni KGHM ZANAM w Legnicy. Oznaczenie wytopu, z którego wykonano odlewy posiadało numer 2-428/1-0. Stop wytapiany był w piecu łukowym. Zalanie form własnych, czyli do poniższej pracy, odbyło się równoległe z zalaniem innych form przygotowanych w toku codziennej produkcji odlewni. Odlewy zalewane były poziomo. Po ostudzeniu odlewy wybito z form i poddano oględzinom. Zalane formy przedstawiono na rysunku 7.19, a surowe odlewy przed wybiciem z form, zaprezentowano na rysunku 7.20.



Rysunek 7.19. Widok form odlewniczych po zalaniu



Rysunek 7.20. Widok form odlewniczych po otwarciu przed wybiciem

Po otwarciu form zaobserwowano wypalenie spoiwa ze słoju jęczmiennego miejscach występowania wysokiej temperatury. Z kolei wstępne oględziny nie wybitych surowych odlewów, nie wykazały występowania niezgodności odlewniczych. Na rysunku 7.21 przedstawiono obraz awersu i rewersu surowych odlewów.



(a)



(b)

Rysunek 7.21. Surowe odlewy wybite z formy:

- (a) widok z góry: od lewej odlew wykonany w masie z zawartością MB 5%, po prawej MB 2%,
(b) widok od spodu: od lewej odlew wykonany w masie z zawartością MB 5%, po prawej MB2%

Porównanie chropowatości powierzchni odlewów wykazało, że przy zastosowaniu wzorców chropowatości dla odlewów żeliwnych Instytutu Odlewnictwa C10-C320 wg. PN-67/H83140, mniejszą chropowatość otrzymano w przypadku odlewu o zawartości spoiwa MB 5% w stosunku do MB 2%. Średnia chropowatość dla MB 5% była odwzorowaniem powierzchni reprezentowanej przez wzorzec C10, a chropowatość MB 2% przez wzorzec C20.

W celu dokładnego określenia chropowatości powierzchni sporządzonych odlewów wykonano analizę numeryczną ich powierzchni. W tym celu wykorzystano ten sam tester chropowatości SV-3200 (MITUTOYO, Japonia), jak w przypadku odlewów wykonanych w laboratorium. Pomiary wykonano identycznie do poprzednich zgodnie z tymi samymi normami i parametrami procesu. Otrzymane wyniki przedstawiono w tabeli 7.6.

Tabela 7.6. Wyniki pomiarów chropowatości odlewów wykonanych w przemyśle w formach z mas formierskich ze spoiwem w ilości 2% i 5%

Odlewy przemysłowe	Ra _{av} / Rz _{av} dla odlewów wykonanych w formach z mas z różną zawartością spoiwa	
	MB 2%	MB 5%
	12,33	10,54
Wartość średnia z pomiarów	—	—
	54,12	55,65

Porównanie odlewów laboratoryjnych i przemysłowych wykazało, że odlewy przemysłowe charakteryzowały się mniejszą chropowatością powierzchni w stosunku do odlewów laboratoryjnych. W przypadku odlewów z zawartością spoiwa w ilości 2% różnica parametru Ra wyniosła 2%, natomiast parametru Rz 32%. Z kolei w przypadku odlewów z 5% spoiwa różnica parametru chropowatości Ra wyniosła 19%, natomiast parametru Rz 30%. Opisana różnica chropowatości wynika z zastosowania pokrycia w formach wykonanych w przemyśle.

8. Podsumowanie

Celem przedłożonej rozprawy doktorskiej było zweryfikowanie postawionej tezy, która dotyczyła możliwości zastosowania słodu jęczmiennego w technologii mas formierskich. Przeprowadzone w niniejszej pracy badania pozwalają twierdząco odpowiedzieć na pytanie postawione w tezie pracy. Słód jęczmienny może stanowić samodzielne spoiwo w technologii mas formierskich, a potwierdzeniem powyższej tezy są wykonane oznaczenia właściwości mechanicznych mas oraz wykonane w tych masach odlewy. Wyniki przedstawione w ramach niniejszej rozprawy potwierdziły więc osiągnięcie założonego celu badawczego, a także pozwoliły udowodnić prawdziwość przyjętych na wstępie tez rozprawy. Dobra płynność, odpowiednia przepuszczalność oraz wyróżniające właściwości mechaniczne mas ze sładem jęczmiennym, stanowią potwierdzenie postawionych tez.

Potwierdzenie tez nie oznacza, że masy ze sładem jęczmiennym zostały przebadane całościowo. Wciąż pozostają określone nieprzeanalizowane kwestie, które powinny zostać zbadane przed ewentualnym wykorzystaniem słodu jęczmiennego jako spoiwa w technologii mas formierskich. Do takich kwestii należy oznaczenie ilości wydzielanych gazów powstających w trakcie zalewania, ponieważ podczas odlewania i studzenia odlewów zaobserwowano nadmierne wydzielanie gazów w masach zawierających większe ilości spoiwa. Analiza tego zjawiska będzie stanowić przedmiot kolejnych badań. Kolejną kwestię stanowi określenie możliwości przeprowadzenia recyklingu masy formierskiej. Badania wstępne potwierdziły możliwość zastosowania recyklingu mokrego.

W toku badań wykazano, że masy sporządzone na bazie słodu jęczmiennego posiadają określone ograniczenia związane z możliwością ich stosowania. Sporządzone masy na bazie słodu jęczmiennego posiadają określony, krótki czas możliwości ich magazynowania. Słód jęczmienny stanowi materiał organiczny i w połączeniu z wodą zaczyna reagować i gnić. W związku z tym cały przygotowany materiał formierski powinien być wykorzystany na bieżąco. Dłuższe przechowywanie wilgotnej masy nie jest możliwe, a czas magazynowania jest ściśle zależny od temperatury oraz wilgotności panującej w miejscu przechowywania. Natomiast nie odnotowano tego problemu w przypadku przechowywania utwardzonej masy. Magazynowanie form i kształtek w warunkach pokojowych nie spowodowało pojawienia się pleśni przez dłuższy czas ich magazynowania.

9. Wnioski

Podsumowanie wyników przeprowadzonych eksperymentów prowadzi do następujących konkluzji:

- sód jęczmienny stanowi materiał, który może być zastosowany jako samodzielne spoiwo w technologii mas formierskich;
- do sporządzania mas formierskich na bazie siodu jęczmiennego można stosować ten sam park maszynowy, jak w przypadku mas bentonitowych;
- zastosowanie spoiwa w ilości 2% nadaje masie formierskiej właściwości technologicznych, które są zbliżone do właściwości mas wykorzystywanych w przemyśle [184,185];
- spoiwo ze siodu jęczmiennego utworzyło umiarkowanie gładkie mostki łączące ziarna osnowy piaskowej, które były zbliżone wyglądem do mostków utworzonych z masy ze szkłem wodnym;
- masa formierska na bazie spoiwa ze siodu jęczmiennego może być zagęszczana różnymi metodami ze względu na dużą płynność, np.: wibracje, ubijanie, nadmuchiwanie – wymienione metody były analizowane w laboratorium. Przeprowadzono w tym celu badania wstępne wymienionych metod;
- wzrost zawartości spoiwa w masie powoduje zmniejszenie płynności. Odpowiada za ten stan zwiększenie lepkości wraz ze zwiększającą się wartością spoiwa;
- istnieje możliwość prognozowania wartości wytrzymałości na rozciąganie R_m^u i wytrzymałości na zginanie R_g^u masy formierskiej, gdy znana jest zawartość spoiwa ze siodu jęczmiennego [40];
- wzrost zawartości spoiwa prowadzi do zmniejszenia przepuszczalności [24,120,165], natomiast zwiększenie zawartości spoiwa prowadzi do wzrostu wytrzymałości masy;
- wyniki analizy TG/DTG wykazały, że ubytek ~75% masy spoiwa, jaki został zarejestrowany stanowiła materia organiczna, a ponad 50% tego ubytku stanowiła skrobia, która uległa termicznemu rozkładowi oraz zgazowaniu. W związku z tym istnieje obawa, że w trakcie zalewania może wystąpić nadmierne wydzielanie gazów, które może stanowić przyczynę powstania określonych niezgodności odlewniczych, szczególnie przy większych zawartościach spoiwa w masie formierskiej. Przedstawiona zależność została zaobserwowana w przypadku masy zawierającej 5% MB (siodu jęczmiennego). Natomiast wspomnianych niezgodności nie zaobserwowano w przypadku masy zawierającej 2% spoiwa MB. Rozwiązanie tego problemu może

stanowić zastosowanie masy z mniejszą ilością spoiwa w składzie, bądź też zastosowanie odpowiednich otworów odpowietrzających;

- po zalaniu form i wybicciu odlewów, masa zawierająca 2% słoðu charakteryzowała się wytworzeniem warstwy przepalanej, o 25% mniejszej od masy zawierającej 5% spoiwa. To spostrzeżenie stanowi istotną kwestię z punktu widzenia regeneracji mas i odzysku piasku formierskiego. Różnica w głębokości przepalonych warstw wynika z reakcji egzotermicznej. Tzn. im więcej spoiwa zawiera masa, tym głębsza była warstwa przepalona;
- eksperyment wykazał, że sólð jęczmienny może być alternatywnym spoiwem w porównaniu z innymi materiałami,
- sólð jęczmienny stanowi surowiec odnawialny poprzez produkcję rolną, co jest istotne z punktu widzenia zrównoważonego rozwoju ludzkości i ziemi, czyli zachowania zasobów nieodnawialnych.

Kierunki dalszych badań:

- określenie gazotwórczości sporządzonych mas;
- określenie wpływu stosowania powłok;
- określenie metod recyklingu mas;
- określenie czasu żywotności masy.

WYKORZYSTANE NORMY

- PN-85/H-11001 ODLEWNICZE MATERIAŁY FORMIERSKIE -- KWARCOWE PIASKI FORMIERSKIE
- PN-75-R-64766 - PASZE. OTRĘBY ZBOŻOWE
- PN-H-11001:1977 - ODLEWNICZE MATERIAŁY FORMIERSKIE -- PIASKI FORMIERSKIE
- PN-67/H83140 - ODLEWY Z ŻELIWA I STALIWA - OCENA CHROPOWATOŚCI POWIERZCHNI SUROWYCH
- BN-66/4024-07 – ODLEWNICZE MASY FORMIERSKIE – BADANIE TWARDOŚCI
- PN-R-74109:1997 - ZIARNO ZBÓŻ – JĘCZMIEN
- PN-EN ISO 6892-1:2020-05 - (WERSJA ANGIELSKA) - METALE. PRÓBA ROZCIĄGANIA. CZĘŚĆ 1: METODA BADANIA W TEMPERATURZE POKOJOWEJ
- PN-EN 13018:2016-04 - BADANIA NIENISZCZĄCE -- BADANIA WIZUALNE -- ZASADY OGÓLNE
- PN-EN 1370:2012 - (WERSJA ANGIELSKA) - ODLEWNICTWO -- BADANIE CHROPOWATOŚCI POWIERZCHNI ZA POMOCĄ WZORCÓW WZROKOWO-DOTYKOWYCH
- PN-EN ISO 9712:2012 – (WERSJA ANGIELSKA) - BADANIA NIENISZCZĄCE -- KWALIFIKACJA I CERTYFIKACJA PERSONELU BADAŃ NIENISZCZĄCYCH)
- PN-EN ISO 148-1:2017-02 - METALE -- PRÓBA UDARNOŚCI SPOSOBEM CHARPY'EGO -- CZĘŚĆ 1: METODA BADANIA
- PN-EN ISO 6508-1:2016-10 – (WERSJA ANGIELSKA)-- POMIAR TWARDOŚCI SPOSOBEM ROCKWELLA -- CZĘŚĆ 1: METODA BADANIA
- PN-EN ISO 6507-1:2018-05 - POMIAR TWARDOŚCI SPOSOBEM VICKERSA -- CZĘŚĆ 1: METODA BADANIA
- PN-EN ISO 6506-1:2014-12 - WERSJA POLSKA -- POMIAR TWARDOŚCI SPOSOBEM BRINELLA -- CZĘŚĆ 1: METODA BADANIA
- SIST EN ISO 4287:2000/AC:2008 - GEOMETRICAL PRODUCT SPECIFICATIONS (GPS) - SURFACE TEXTURE: PROFILE METHOD - TERMS, DEFINITIONS AND SURFACE TEXTURE PARAMETERS
- PN-EN ISO 4288:2011 – (WERSJA ANGIELSKA) -- SPECYFIKACJE GEOMETRII WYROBÓW (GPS) -- STRUKTURA GEOMETRYCZNA POWIERZCHNI: METODA PROFILOWA -- ZASADY I PROCEDURY OCENY STRUKTURY GEOMETRYCZNEJ POWIERZCHNI
- ISO 10520:1997 - NATIVE STARCH. DETERMINATION OF STARCH CONTENT. EWERS POLARIMETRIC METHOD

- ISO 20483:2013 - CEREALS AND PULSES — DETERMINATION OF THE NITROGEN CONTENT AND CALCULATION OF THE CRUDE PROTEIN CONTENT — KJELDAHL METHOD
- PN-H-11073:1983 - ODLEWNICZE MATERIAŁY FORMIERSKIE -- POMIAR WYTRZYMAŁOŚCI
- BN-77/4024-02 - ODLEWNICZE MATERIAŁY FORMIERSKIE - BADANIE OSYPLIWOŚCI
- PN-H-11071:1991 ODLEWNICZE MATERIAŁY FORMIERSKIE - POMIAR ZAWARTOŚCI WODY METODĄ GRAWIMETRYCZNĄ
- PN-80/H -11072 ODLEWNICZE MATERIAŁY FORMIERSKIE. POMIAR PRZEPUSZCZALNOŚCI
- PN-67/H83140 WZORCE CHROPOWATOŚCI ODLEWÓW ŻELIWNYCH INSTYTUTU ODLEWNICTWA C10-C320

LITERATURA

1. Kaczmarek, K. Sól sodowa karboksymetyloskrobi (CMS-Na) jako materiał do zastosowania w technologii mas formierskich., Akademia Górniczo-Hutnicza, 2017.
2. Zhou, X.; Yang, J.; Qu, G. Study on synthesis and properties of modified starch binder for foundry. *J. Mater. Process. Technol.* **2007**, *183*, 407–411, doi:10.1016/j.jmatprotec.2006.11.001.
3. Zhou, X.; Yang, J.; Qian, F.; Qu, G. Synthesis and application of modified starch as a shell-core main adhesive in a foundry. *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, *116*, NA-NA, doi:10.1002/app.31781.
4. Andoko, A.; Nurmalasari, R.; Mizar, M.A.; Wulandari, R.; Puspitasari, P.; Permanasari, A.A. The Strength of Moulding Sand Consisting of a Mixture of Bentonite, Tapioca Flour, and Sago Flour as a New Binder Formula to Improve the Quality of Al-Si Cast Alloy. *J. Mech. Eng. Sci. Technol.* **2017**, *1*, 32–37, doi:10.17977/um030v1i12017p032.
5. Popoola, A. P. I., Abdulwahab, M. & Fayomi, O.S.I. Synergetic performance of palm oil (*Elaeis guineensis*) and pine oil (*Pinus sylvestris*) as binders on foundry core strength. **2012**, *7*, 3062–3066, doi:10.5897/IJPS12.347.
6. Shehu, T.; Bhatti, R.S. The use of Yam flour (starch) as binder for sand mould production in Nigeria. *World Appl. Sci. J.* **2012**, *16*, 858–862.
7. Loto, C.A. Effect of cassava flour and coal dust additions on the mechanical properties of a synthetic moulding sand. *Appl. Clay Sci.* **1990**, *5*, 249–263, doi:10.1016/0169-1317(90)90013-F.
8. Popoola, A.P.I. Effect of molasses, cassava starch, and arabic gum on mechanical strength of foundry core. *J. Sci. Ind. Res. (India)*. **2011**, *70*, 1029–1032.
9. Fayomi, O.S.I.; Ajayi, O.O.; Popoola, A.P.I. Suitability of local binder compositional variation on silica sand for foundry core-making. *Int. J. Phys. Sci.* **2011**, *6*, 1940–1946, doi:10.5897/IJPS11.324.
10. Oyetunji, A.; Seidu, S.O.; Opaluwa, A.I.; Strength, S. Study on the shear strength of foundry sand cores using clay and cassava starch as binder. *Ann. Fac. Eng. Hunedora-International J. Eng.* **2013**, 155–161.
11. Oyetunji, A.; Seidu, S.O. Synergistic effects of starch and rubber-latex as sore binders for foundry sand cores production. *Acta Tech. Corvininesis - Bull. Eng.* **2012**, *5*, 103–106.

12. Oyetunji Akinlabi, Seidu, S. O., O.A.I. Little study on the shear strength of foundry sand cores using clay and cassava starch as binder. *Manager* **2001**, *127*, 543–552.
13. Holtzer, M. Kierunki rozwoju mas formierskich i rdzeniowych ze spoiwami organicznymi. **2003**, *3*, 189–196.
14. Tackes, G. Core binders: A look into the future. *Mod. Cast.* **2001**, *91*, 24.
15. Puchała, C. Zielona chemia i możliwości wykorzystania jej zasad. *Chem. Environ. Biotechnol.* **2013**, *16*, 7–15.
16. Paul Anastas & John Warner The Environmental Protection Agency Available online: <https://www.epa.gov/greenchemistry/basics-green-chemistry#twelve>.
17. Sanderson, K. It ' s not easy being being green. *Nature* **2011**, *469*, 18–20.
18. Paul T. Anastas; Zimmerman, J.B. Design through the 12 principles of green engineering. *Environ. Sci. Technol.* **2003**, *37*, 95A-101A, doi:10.1021/es032373g.
19. Dyrektywa 91 / 156 / EWG zmieniająca dyrektywę 75 / 442 / EWG w sprawie odpadów Available online: <https://www.prawo.pl/akty/dz-u-ue-l-1991-78-32,67513615.html>.
20. Kosieradzka-Federczyk, A. Priorytety Unii Europejskiej w gospodarowaniu odpadami. *Zesz. Nauk. Wydz. Inform. Tech. Zarządzania Wyższej Szk. Inform. Stosow. i Zarządzania „Współczesne Probl. Zarządzania”* **2013**, 47–63.
21. I.A. Bacanu Nowoczesne technologie Hüttenes-Albertus: Spojrzenie na przyszłość technologii w światowym odlewnictwie (Modern Technologies of Hüttenes-Albertus: A Look at the Future of Technology in Global Foundry), in: 4th Conference Hüttenes-Albertus Poland.; on CD-ROM: Iława.
22. Ochulorl, E. F., Ugboaja, J. O. & Olowomeye, O.A. Performance of kaolin and cassavastarch as replacements for bentonite in moulding sand used in thin wall ductile iron castings. **2019**, *38*, 947–956, doi:10.4314/njt.v38i4.18.
23. Atanda, P. O., Akinlosotu, O. C., & O.O.O. Effect of Some Polysaccharide Starch Extracts on Binding Characteristics of Foundry Moulding Sand. **2014**, *5*, 362–367.
24. Lewandowski, J.L. *Tworzywa na formy odlewnicze*; Akapit, Kraków: Kraków, 1997;
25. Czerwinski, F.; Mir, M.; Kasprzak, W. Application of cores and binders in metalcasting. *Int. J. Cast Met. Res.* **2015**, *28*, 129–139, doi:10.1179/1743133614Y.0000000140.
26. da Silva, H.G.; Ferreira, J.C.E.; Kumar, V.; Garza-Reyes, J.A. Benchmarking of cleaner production in sand mould casting companies. *Manag. Environ. Qual. An Int. J.* **2020**, *31*, 1407–1435, doi:10.1108/MEQ-12-2019-0272.

27. Dobosz, S.M.; Jelinek, P.; Major-Gabryś, K. Development tendencies of moulding and core sands. *China Foundry* **2011**, *8*, 438–446.
28. Bożym, M. Alternatywne kierunki wykorzystania odpadów odlewniczych ze szczególnym uwzględnieniem energetycznego zagospodarowania. *Zesz. Nauk. Inst. Gospod. Surowcami Miner. i Energią Pol. Akad. Nauk* **2018**, 197–211, doi:10.24425/124358.
29. Grabowska, B.; Kaczmarska, K.; Cukrowicz, S.; Drożyński, D.; Żymankowska-Kumon, S.; Bobrowski, A.; Gawluk, B. Influence of carbon fibers addition on selected properties of microwave-cured moulding sand bonded with BioCo2 binder. *Arch. Foundry Eng.* **2018**, *18*, 152–160, doi:10.24425/123618.
30. Żymankowska-Kumon, S.; Kaczmarska, K.; Grabowska, B.; Bobrowski, A.; Cukrowicz, S. Influence of the atmosphere on the type of evolved gases from phenolic binders. *Arch. Foundry Eng.* **2020**, *20*, 31–36, doi:10.24425/afe.2020.131279.
31. Raji, A. Strategies for Reducing Harmful Emissions in Nigerian Foundry Industry. *Niger. J. Educ. Technol.* **2000**, *1*, 138–144.
32. *Environmental management of foundries*; 2014;
33. Fox, J.; Adamovits, M.; Henry, C. Strategies for reducing foundry emissions. In: Transactions of the American Foundry Society and ..., 2002; Vol. 110, p. 1299–1309 ISBN ISSN: 0065-8375.
34. Holtzer, M. Kierunki rozwoju mas formierskich i rdzeniowych ze spoiwami nieorganicznymi w aspekcie zmniejszenia negatywnego oddziaływania na środowisko. *Arch. Odlew.* **2002**, *2*, 50–56.
35. Fayomi, O.S.I. Hybrid Effect of Selected Local Binders on the Moulding Properties of River Niger Silica Sand for Industrial Application. *J. Nanosci. with Adv. Technol.* **2016**, *1*, 19–23, doi:10.24218/jnat.2016.19.
36. Yaro, S.A.; Suleiman, M.U. Cassava / Guinea corn starches and Soybean oil as core binders in sand casting of aluminium silicon (AL-Si). *J. Eng. Technol. (JET) Vol . 1 No . 1 August 2006* **2006**, *1*, 47–55.
37. Patwari, U.; Chowdhury, S.I.; Rashid, H.; Mumtaz, G.R. Comparison and CFD verification of binder effects in sand mould casting of aluminum. *Ann. Fac. Eng. Hunedora-International J. Eng.* **2016**, 143–147.
38. Serghini, A.; Bieda, S. Redukcja emisji gazów poprzez zastosowanie nowej generacji spoiw organicznych w odlewniach. *VI Konf. Odlew. Tech. 2003*.
39. Holtzer, M.; Grabowska, B. *Podstawy ochrony środowiska z elementami zarządzania*

- środowiskowego*; Wydawnictwa AGH: Kraków, 2010;
40. Samociuk, B.; Gal, B.; Nowak, D. Research on Assessment of the Applicability of Malted Barley Binder in Moulding Sand Technology. **2021**, *21*, 74–80, doi:10.24425/afe.2021.136081.
 41. Wasilewski, P. Odlewnictwo jako jedna z najstarszych metod wytwarzania. *Archives of Foundry* 2001, *1*, 9–38.
 42. Orłowski, B. *Najkrótsza historia wynalazków*; 1993;
 43. Sahoo, P.K.; Pattnaik, S.; Sutar, M.K. *A State-of-the-Art Review on Manufacturing and Additive Influences on Sand-Cast Components*; Springer Berlin Heidelberg, 2019; Vol. 44; ISBN 0123456789.
 44. Noel Barnard Bronze Casting and Bronze Alloys in Ancient China. *Art Bull.* **1963**, *45*, 394–396.
 45. Ministerstwo Edukacji Zintegrowana Platforma Edukacyjna Available online: <https://zpe.gov.pl/a/cywilizacja-mezopotamii/DfWJbRHFfi>.
 46. Dobosz, S., M. *Woda w masach formierskich i rdzeniowych*; AKAPIT Kraków: Kraków, 2006;
 47. Jelinek, P. *Pojivové Soustavy Slévárenských Formovacích Směsí*; Ostrava, 2004;
 48. John Campbell *Complete Casting Handbook Metal Casting Processes, Metallurgy, Techniques and Design*; Butterworth-Heinemann is an imprint of Elsevier, 2011; ISBN 13: 978-1-85617-809-9.
 49. Sakwa, W.; Wachelko, T. *Materiały na formy i rdzenie odlewnicze*; Wydawnictwo Śląsk: Katowice, 1980;
 50. Lewandowski, J.L. *Masy formierskie i rdzeniowe*; Wydawnictwo Naukowe PWN: Warszawa, 1991;
 51. Kmita, A.; Fischer, C.; Hodor, K.; Holtzer, M.; Rocznik, A. Thermal decomposition of foundry resins: A determination of organic products by thermogravimetry–gas chromatography–mass spectrometry (TG–GC–MS). *Arab. J. Chem.* 2018, *11*, 380–387.
 52. Dańko, R.; Holtzer, M.; Górny, M. *Microstructure and properties of ductile and CGI casting*; 2015; ISBN 9783319145822.
 53. Fox, J.T.; Cannon, F.S.; Brown, N.R.; Huang, H.; Furness, J.C. Comparison of a new, green foundry binder with conventional foundry binders. *Int. J. Adhes. Adhes.* **2012**, *34*, 38–45, doi:10.1016/j.ijadhadh.2011.11.011.
 54. żywice fenolowo-formaldehydowe Available online:

- <https://encyklopedia.pwn.pl/haslo/zywice-fenolowo-formaldehydowe;3900382.html>.
55. Cygan, M. Otrzymywanie żywic rezolowych z udziałem katalizatorów aminowych : kinetyka reakcji oraz modelowanie właściwości produktów, UNIWERSYTET ŚLĄSKI, 2019.
 56. Goodman, S.H. *Handbook of Thermoset Plastics*; 1999; ISBN 9780815517771.
 57. Pielichowski, J.; Puszyński, A. *Technologia tworzyw sztucznych*; Wydawnictwa Naukowo-Techniczne: Warszawa, 1998;
 58. Pośniak, M.; Kozielewa, E.; Jeżewska, A. Szkodliwe substancje chemiczne w procesie przetwórstwa żywic fenolowo-formaldehydowych. *BEZPIECZEŃSTWO Pr. Nauk. i Prakt.* **2000**, *3*, 8–11.
 59. Łucarz, M.; Drożyński, D.; Jezierski, J.; Kaczmarczyk, A. Comparison of the properties of alkali-phenolic binder in terms of selection of molding sand for steel castings. *Materials (Basel)*. **2019**, *12*, 1–12, doi:10.3390/ma12223705.
 60. Archibald, J.; Carey, P.R. *Part X: The Phenolic Urethane Amine Cold Box System*;
 61. Stancliffe, M. Phenolic urethane cold-box binders - A study of global properties, variables, causes and effects. *Inst. Cast Met. Eng. - 67th World Foundry Congr. wfc06 Cast. Futur.* **2006**, *1*, 483–492.
 62. Svidró, J.T.; Diószegi, A.; Svidró, J.; Ferenczi, T. The effect of different binder levels on the heat absorption capacity of moulding mixtures made by the phenolic urethane cold-box process. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2017**, *130*, 1769–1777, doi:10.1007/s10973-017-6611-y.
 63. Holtzer, M.; Kmita, A.; Rocznik, A. Analysis of the sulphur content in moulding sands with furan resins. *Trans. FOUNDRY Res. Inst.* **2015**, *LV*, 19–28, doi:10.7356/iod.2015.05.
 64. Budavári, I.; Gyarmati, G.; Varga, L. The Influence of Acid Hardener on the Strength and Hot-Distortion Properties of No-Bake Sand Cores. *Int. J. Met.* **2021**, doi:10.1007/s40962-021-00700-w.
 65. Ghosh, D.K. Comparison of molding sand technology between alphaset (ApNB) and furan (FNB). *Arch. Foundry Eng.* **2019**, *19*, 11–20, doi:10.24425/afe.2019.129623.
 66. Żywice poliestrowe Available online: <https://pre-epodreczniki.open.agh.edu.pl/tiki-index.php?page=Poliestry+-+zywice+poliestrowe>.
 67. Piotr Penczek Nienasycone żywice poliestrowe. In *Chemia polimerów Tom II*; Florjańczyk, Z., Penczek, S., Eds.; Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej: Warszawa, 2002.

68. Gutowski, W.S.; Błędzki, A.K. Fast-Setting Permeable Alkyd / Polyester Composites: Moulding Sands. *Polymers (Basel)*. **2021**, *13*, 14, doi:<https://doi.org/10.3390/polim13244386>.
69. Szczepińska, K. Historycznie stosowane impregnaty do wzmacniania zniszczonego drewna polichromowanego – próba przeglądu. Część II: Impregnaty syntetyczne. *Acta Univ. Nicolai Copernici Zabytkozn. i Konserw.* **2016**, *3*, 469, doi:10.12775/aunc_zik.2015.019.
70. Bednarski, W.; Reps, A.; Adamczak, M. *Biotechnologia żywności: praca zbiorowa.*; Wyd. 2 zm.; Wydawnictwa Naukowo-Techniczne: Warszawa, 2003; ISBN 8320427835.
71. Penczek, S.; Pretula, J.; Lewiński, P. Polimery z odnawialnych surowców, polimery biodegradowalne. *Polimery/Polymers* **2013**, *58*, 835–846, doi:10.14314/polimery.2013.835.
72. Niazi, M.B.K. Production of plasticized thermoplastic starch by spray drying, University of Groningen Production, 2013.
73. Zych, J.; Kaźnica, N. Procesy pochłaniania wilgoci z otoczenia i wysychania na przykładzie wierzchnich warstw form odlewniczych. *Arch. Foundary Eng.* **2015**, *15*, 63–66.
74. Kowalski, S.J. Uogólniony opis transportu masy i ciepła w procesach suszenia. *Inż. Ap. Chem* **2010**, *49*, 38–39.
75. Kucharczyk, A. Wysychanie materiałów porowatych w układach warstwowych – Badania. *Rocz. INŻYNIERII Bud.* **2013**, *13*, 85–88.
76. Zych, J.; Kaźnica, N.; Kolczyk, J. Analysis of the drying process of moistened surface layers of sand moulds and cores on the example of moulding sand with water glass. *Pr. Inst. Odlew.* **2017**, *57*, 29–38, doi:10.7356/ioid.2017.04.
77. Shokri, N.; Lehmann, P.; Or, D. Evaporation from layered porous media. *J. Geophys. Res. Solid Earth* **2010**, *115*, 1–12, doi:10.1029/2009JB006743.
78. Sobczak, J.J. *Odlewnictwo Współczesne, Poradnik Odlewnika, Tom I Materiały*; Sobczak, J.J., Ed.; Wydawnictwo Stowarzyszenia Technicznego Odlewników Polskich: Kraków, 2013; ISBN 878-83-904306-9-0.
79. PRS Przepisy klasyfikacji i i budowy statków morskich Część IX – Materiały i spawanie. In; Polski Rejestr Statków S.A. (PRS): Gdańsk, 2021.
80. Sozański, L. Możliwości oceny nieciągłości powierzchniowych odlewów. *Arch. Odlew.* **2006**, *6*, 331–336.

81. Kozakowski, S. *Badanie odlewów: technologie odlewnicze, typowe dla nich wady i metody ich ujawniania*; Biuro Gamma: Warszawa, 2001; ISBN 8387848255.
82. Bolotina, I.O.; Sednev, D.A.; Portenko, V.A. Ultrasonic testing method for quality control of mold castings. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **2019**, *511*, doi:10.1088/1757-899X/511/1/012043.
83. J. R. Lee Advanced Casting Technology. In Proceedings of the Advanced Materials Innovation; AGARD: London, 1982; p. 330.
84. Francis, R. *Quality control and improvement of the aluminum alloy castings for the next generation of engine block cast components.*; Windsor, Ontario, Canada, 2005; ISBN 0494096977.
85. Seidu, S.O.; Joshua, T.O.; Fayomi, O.S.I. In-situ behavior of selected local sand binders on microstructure and mechanical properties of grey cast iron. *J. Mater. Environ. Sci.* **2016**, *7*, 1135–1144.
86. Grabowska, B.; Żymankowska-Kumon, S.; Cukrowicz, S.; Kaczmarek, K.; Bobrowski, A.; Tylicz, B. Thermoanalytical tests (TG–DTG–DSC, Py-GC/MS) of foundry binders on the example of polymer composition of poly(acrylic acid)–sodium carboxymethylcellulose. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2019**, *138*, 4427–4436, doi:10.1007/s10973-019-08883-5.
87. Major-Gabryś, K. Environmentally Friendly Foundry Molding and Core Sands. *J. Mater. Eng. Perform.* **2019**, *28*, 3905–3911, doi:10.1007/s11665-019-03947-x.
88. Zhang, G.; Li, C. *Genetics and Improvement of Barley Malt Quality*; Springer, 2010; ISBN 9787308063821.
89. Rum, L. *Ilustrowany leksykon piwa*; Kurpisz, 2005; ISBN 8389738201.
90. Brusilo, J. Wielkie religie świata wobec roślin i ich modyfikacji. **2006**, *523*, 11–32.
91. Włodarczyk, Z. Siedem upraw biblijnych i ich symbolika. In *Rozdział 2 - Jęczmień*; Wydawnictwo Salwator, 2008 ISBN 978-83-60703-98-4.
92. Kaczan, A. Hipotezy etymologiczne nazwy jęczmień a językowo-kulturowy obraz tego zboża w polszczyźnie ludowej. *LingVaria* **2015**, *10*, 171–180, doi:10.12797/lv.10.2015.19.11.
93. Tobiasz-Salach, R.; Krochmal-Marczak, B. Jęczmień, jego uprawa i możliwości wykorzystania ziarna w żywieniu człowieka. In; 2018; pp. 117–127.
94. Kawka, A.; Liczbańska, A.; Łapa, J. Wpływ całościarnowej mąki jęczmiennej i wybranych dodatków technologicznych na jakość pieczywa pszenno-jęczmiennego. **2005**, *2*, 33–46.

95. Habryka, C. Wypieki z dodatkiem mąki jęczmiennej. *Technol. surowce, procedury*. 2017, 34–37.
96. Karolini-Skaradzińska, Z.; Subda, H.; Czubaszek, A. Wpływ dodatku mąki jęczmiennej na właściwości ciasta i pieczywa uzyskanego z mąki pszenic jarych i ozimych. *ŻYWNOŚĆ. Nauk. Technol. Jakość*. **2006**, 2, 124–132.
97. <https://www.wrp.pl/jaka-odmiane-jeczmenia-jarego-wybrac/> Available online: <https://www.wrp.pl/jaka-odmiane-jeczmenia-jarego-wybrac/>.
98. Jakie zboża są produkowane na świecie - kolejność Available online: <https://www.na6.pl/geografia/produkcja-roslinna-na-swiecie>.
99. EU Cereals Production, Area & Yield 2022.
100. Producenci jęczmienia w tym Polska Available online: <https://www.atlasbig.com/pl/kraje-wedlug-produkcji-jeczmenia>.
101. Drażkiewicz, K.; Najewski, A.; Skrzypek, A.; Szarzyńska, J. *Lista opisowa odmian roślin rolniczych 2021. Zboża*; Słupia Wielka, 2021;
102. Gąsiorowski, H. *Jęczmień*; Powszechne Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, 1997; ISBN 83-09-01685-9.
103. Widera, A. Charakterystyka jakościowa skrobi i właściwości reologicznych ciasta z mąki różnych odmian jęczmienia jarego. *Żywność Nauk. Technol. Jakość. Supl.* **1999**, 06, 96–104.
104. ŚMIAŁOWSKI, T.; Cieplicka, A.; Mańkowski, D.R. Jedno i wielozmienna charakterystyka rodów jęczmienia jarego (*Hordeum vulgare* L.) wyhodowanych w HR Smolice i badanych w zespołowych doświadczeniach hodowlanych w roku 2016. **2017**, 9, 63–78.
105. Rogers, C.W.; Hu, G.; Mikkelsen, R. Grain Yield, Quality, and Nutrient Concentrations of Feed, Food, and Malt Barley. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* **2017**, 48, 2678–2686, doi:10.1080/00103624.2017.1416141.
106. Jęczmień browarny wg Podkarpacki Ośrodek Doradztwa Rolniczego Available online: <https://www.podrb.pl/zboza/jeczmen-jary-do-browaru>.
107. Kawka, A. Jęczmień i jego produkty - charakterystyka, otrzymywanie i wykorzystanie w żywieniu człowieka. *Rocz. Akad. Rol. w Pozn. Rozpr. Nauk.* **2004**, 342, 1–78.
108. Liszewski, M. Reakcja dwóch form jęczmienia jarego pastewnego na zróżnicowane technologie uprawy. *Zesz. Nauk. Uniw. Przyr. we Wrocławiu nr. 565* **2013**, 108.
109. Mateusz, G. Słód drugim najważniejszym surowcem do produkcji piwa Available online: <https://www.agroindustry.pl/index.php/2020/06/10/slod-drugim->

- najwazniejszym-surowcem-do-produkcji-piwa/3/.
110. Produkcja jęczmienia 2020/2021 Available online:
http://www.rolnikszukaceny.pl/rynek_zboz.php?art=260&.
 111. Wirkijowska, A.; Rzedzicki, Z.; Sobota, A.; Sykut-domańska, E.; Zarzycki, P.; Bartoszek, K.; Kuzawińska, E. Jęczmień w żywieniu człowieka. *Polish J. Agron.* **2016**, *25*, 41–50.
 112. Wiśniewska, M.; Fraś, A.; Dmoch, A. Variability of selected quantitative traits in new spring barley genotypes. *Plant Breed. Seed Sci.* **2021**, *82*, 19–30, doi:10.37317/pbss-2021-0002.
 113. Briggs, D.E. *Mallts and Malting*; Springer Us , Springer Us: London, 1998; ISBN ISBN-13: 978-0412298004 ISBN-10: 0412298007.
 114. Czubaszek, A.; Drozdowicz, J.; Czaja, J.; Błażewicz, J. Wpływ dodatku ekstraktów słodowych na jakość pieczywa pszennego. In *Technologiczne kształtowanie jakości żywności*; Wydawnictwo Naukowe „Akapit”, Kraków: Kraków, 2015; pp. 41–50 ISBN 9788393542192.
 115. Honců, I.; Krejčířová, L.; Příhoda, J.; Sluková, M. The effect of addition of malt flour on the dough, volume and sensory properties of bread. *PARIPEX - Indian J. Res.* **2015**, *4*, 152–155.
 116. Belcar, J.; Gorzelany, J. Effect of Wheat and Barley Malt Added on Quality and Texture Profile Parameters of Cereal Muffins. *Zywn. Nauk. Technol. Jakosc/Food. Sci. Technol. Qual.* **2021**, *28*, 69–82, doi:10.15193/zntj/2021/129/401.
 117. Kunze, W. *Technologia Piwa i Słodu*; Piwochmiel, 1999; ISBN 83-910845-0-7.
 118. Nowak, K. Utrzymanie maszyn i urządzeń branży słodowniczej w stanie zdatności technicznej przy dużej zmienności obciążeń technologicznych, Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy w Bydgoszczy, 2016.
 119. Józwicka, J.; Starostka, P.; Szymański, A.; Strobin, G. Investigation on the use of fibres and fibrids from modified potato starch in the manufacture of paper. *Fibres Text. East. Eur.* **2004**, *12*, 76–80.
 120. Fatai Olufemi ARAMIDE, Sunday ARIBO, and D.O.F. Optimizing the Moulding Properties of Recycled Ilaro Silica Sand. *Leonardo J. Sci.* **2011**, 87–96.
 121. Alcázar-Alay, S.C.; Meireles, M.A.A. Physicochemical properties, modifications and applications of starches from different botanical sources. *Food Sci. Technol.* **2015**, *35*, 215–236, doi:10.1590/1678-457X.6749.
 122. Bichoński, A.; Pecio, A.; Radecki-Pawlik, A. Wpływ gęstości wysiewu i nawożenia

- azotowego jęczmienia odmiany Rudzik na zawartość β -glukanów w brzezce 2004, 305–308.
123. Shah, N.; Mewada, R.K.; Mehta, T. Crosslinking of starch and its effect on viscosity behaviour. *Rev. Chem. Eng.* **2016**, *32*, 265–270, doi:10.1515/revce-2015-0047.
 124. Fortuna, T.; Rożnowski, J. Skrobie modyfikowane chemicznie, ich właściwości i zastosowanie. *Żywność Nauk. Technol. Jakość* **2002**, *2*, 16–29.
 125. Zdybel, E. Właściwości preparatów skrobi ziemniaczanej poddanej modyfikacjom chemicznym i prażeniu. *Żywność Nauk. - Technol. - jakość* **2006**, *4*, 18–31.
 126. Krysińska, P.; Gałkowska, D.; Fortuna, T. Charakterystyka układów skrobi modyfikowanych uzyskanych z kukurydzy woskowej. *ŻYWNOSĆ. Nauk. Technol. Jakość.* **2008**, *5*, 9–23.
 127. Buléon, A.; Colonna, P.; Planchot, V.; Ball, S. Starch granules: Structure and biosynthesis. *Int. J. Biol. Macromol.* **1998**, *23*, 85–112, doi:10.1016/S0141-8130(98)00040-3.
 128. Schirmer, M.; Höchstötter, A.; Jekle, M.; Arendt, E.; Becker, T. Physicochemical and morphological characterization of different starches with variable amylose/amylopectin ratio. *Food Hydrocoll.* 2013, *32*, 52–63.
 129. Zhong, Y.; Tai, L.; Blennow, A.; Ding, L.; Herburger, K.; Qu, J.; Xin, A.; Guo, D.; Hebelstrup, K.H.; Liu, X. High-amylose starch: Structure, functionality and applications. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **2022**, *0*, 1–23, doi:10.1080/10408398.2022.2056871.
 130. Larbeya, C.; Mentzer, S.M.; Ligouis, B.; Wurz, S.; Jones, M.K. Cooked starchy food in hearths ca. 120 kya and 65 kya (MIS 5e and MIS 4) from Klasies River Cave, South Africa. *J. Hum. Evol.* **2019**, *131*, 210–227, doi:https://doi.org/10.1016/j.jhevol.2019.03.015.
 131. Benkeblia N. *Polysaccharides: Natural Fibers in Food and Nutrition*; CRC Press Taylor & Francis Group: Boca Raton, 2014; ISBN 9781466571822.
 132. Seetharaman, K.; Bertoft, E. Perspectives on the history of research on starch: Part I: On the linkages in starch. *Starch/Stärke*, *64*(9), 677–682. *Skrobia - Starke* **2012**, *64*, 667–682, doi:doi:10.1002/star.201200088.
 133. Chan, H.T.; Bhat, R.; Karim, A.A. Physicochemical and functional properties of ozone-oxidized starch. *J. Agric. Food Chem.* **2009**, *57*, 5965–5970, doi:10.1021/jf9008789.
 134. Menzel, C. *Starch structures and their usefulness in the production of packaging materials*; 2014; ISBN 9789157681287.

135. Horstmann, S.W.; Lynch, K.M.; Arendt, E.K. Starch characteristics linked to gluten-free products. *Foods* **2017**, *6*, 1–21, doi:10.3390/foods6040029.
136. Singh, A. V.; Nath, L.K.; Singh, A. Pharmaceutical, food and non-food applications of modified starches: A critical review. *Electron. J. Environ. Agric. Food Chem.* **2010**, *9*, 1214–1221.
137. Nattapulwat, N.; Purkkao, N.; Suwithayapan, O. Preparation and application of carboxymethyl Yam (*Dioscorea esculenta*) Starch. *AAPS PharmSciTech* **2009**, *10*, 193–198, doi:10.1208/s12249-009-9194-5.
138. Tomasik, P. *Chemical and functional properties of food saccharides*; Tomasik, P., Ed.; CRC Press, 2016; Vol. 15; ISBN 2013206534.
139. weyermannweyermann® specialty malts Available online: <https://www.weyermann.de/en-gb/home/>.
140. Poznańskie Targi Piwa Available online: <https://targipiwne.pl/od-czego-zalezy-kolor-piwa/>.
141. Chen, S.; Zhang, J.; Xu, K.; Xu, Q. Thermal Decomposition Behaviour of Foundry Sand for Cast Steel in Nitrogen and Air Atmospheres. *Math. Probl. Eng.* **2020**, *2020*, doi:10.1155/2020/8121276.
142. Wróblewski R.; Klukowski M. Analiza termograwimetryczna w badaniu paliw. *Poznań Univ. Technol. Acad. Journals - Electr. Eng.* **2016**, *88*, 289–300.
143. Liu, Z. Review and prospect of thermal analysis technology applied to study thermal properties of energetic materials. *FirePhysChem* **2021**, *1*, 129–138, doi:10.1016/j.fpc.2021.05.002.
144. Szumera, M. *Możliwości pomiarowe zestawu do badań termofizycznych materiałów ceramicznych*; 2011;
145. Łucarz, M.; Grabowska, B.; Grabowski, G. Determination of parameters of the moulding sand reclamation process, on the thermal analysis bases. *Arch. Metall. Mater.* **2014**, *59*, 1023–1027, doi:10.2478/amm-2014-0171.
146. Bobrowski, A.; Drożyński, D.; Grabowska, B.; Kaczmarska, K.; Kurlito-Kozioł, Ż.; Brzeziński, M. Studies on thermal decomposition of phenol binder using TG/DTG/DTA and FTIR-DRIFTS techniques in temperature range 20–500 °C. *China Foundry* **2018**, *15*, 145–151, doi:10.1007/s41230-018-7035-4.
147. Żymankowska-Kumon, S.; Holtzer, M.; Grabowski, G. Thermal analysis of foundry bentonites. *Arch. Foundry Eng.* **2011**, *11*, 209–213.
148. Kaczmarska, K.; Grabowska, B.; Grabowski, G.; Bobrowski, A.; Kurlito-Kozioł, Ż.

- Thermal decomposition of binder based on etherified starch to use in foundry industry: TG–DTG–DSC and DRIFT investigations. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2017**, *130*, 285–290, doi:10.1007/s10973-017-6451-9.
149. Carnin, R.L.P.; Folgueras, M.V.; Luvizão, R.R.; Correia, S.L.; Da Cunha, C.J.; Dungan, R.S. Use of an integrated approach to characterize the physicochemical properties of foundry green sands. *Thermochim. Acta* **2012**, *543*, 150–155, doi:10.1016/j.tca.2012.05.018.
 150. Mateusz, J.; Lukasz, N.; Magdalena, L.; Mateusz, W.; Amit, A.; Monika, T.-S.; Marcin, B.; Krystian, K.; K., V.V.; Przemysław, S.; et al. HTC of wet residues of the brewing process: Comprehensive characterization of produced beer, spent grain and valorized residues. *Energies* **2020**, *13*, doi:10.3390/en13082058.
 151. Stróżyk, P. *LABORATORIUM WYTRZYMAŁOŚCI MATERIAŁÓW Materiały pomocnicze dla studentów do ćwiczenia nr 5 (Badania zmęczeniowe materiałów) Opracował; Wrocław, 2005; Vol. SPR nr 5;*
 152. Stachowicz, M.; Granat, K.; Nowak, D. Studies on the possibility of more effective use of water glass thanks to application of selected methods of hardening. *Arch. FOUNDRY Eng. Vol.* **2010**, *10*, 135–140.
 153. Schiebel, T. Bentonite bonded moulding sands New insights in the interplay of heat and mass transport and mechanical properties, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2018.
 154. Kantesaria, N.; Sharma, S. Exfoliation and Extraction of Nanoclay from Montmorillonite Mineral Rich Bentonite Soil. *Lect. Notes Civ. Eng.* **2020**, *56*, 1–12, doi:10.1007/978-981-15-0890-5_1.
 155. Varga, L. The effect of coremaking parameters on the thermal distortion behaviour of. **2020**.
 156. Pezarski, Franciszek Smoluchowska, Elżbieta Izdebska-Szanda, I.; Nizioł, W. Badanie wpływu sposobu mieszania na jakość sporządzanych mas formierskich. 16.
 157. Holtzer, M.; Harabasz, M. Jakość wody jako jeden z czynników determinujących właściwości mas formierskich z bentonitem. *Arch. Foundry Eng.* **2013**, *13*, 45–50.
 158. Multiserw-Morek Available online: <http://multiserw-morek.pl/>.
 159. *PN-H-11073:1983 Odlewnicze materiały formierskie - Pomiar wytrzymałości; 1983;*
 160. *PN-H-11071:1991 Odlewnicze materiały formierskie - Pomiar zawartości wody metodą grawimetryczną; 1991;*
 161. *PN-80/H -11072 Odlewnicze materiały formierskie. Pomiar przepuszczalności; 1980;*

162. BN-77/4024-02 - *Odlewnicze materiały formierskie - Badanie osypliwości*; 1977;
163. Kaczmarska, K.; Grabowska, B.; Drożyński, D.; Kurlito, Ż.; Szymański, Ł. an Assessment of the Effectiveness a Physical Curing Methods of Moulding Sand Bonded By Binder Based on Starch and Aluminosilicates. *Metall. Foundry Eng.* **2015**, *41*, 133, doi:10.7494/mafe.2015.41.3.133.
164. Kaczmarska, K.; Grabowska, B.; Drożyński, D. Analiza wybranych właściwości utwardzanych mikrofalowo mas formierskich wiązanych spoiwami na bazie skrobi. *Arch. Foundry Eng.* **2014**, *14*, 51–54.
165. Atanda, P.O.; Olorunniwo, O.E.; Alonge, K.; Oluwole, O.O. Comparison of Bentonite and Cassava Starch on the Moulding Properties of Silica Sand. *Int. J. Mater. Chem.* **2012**, *2*, 132–136, doi:10.5923/j.ijmc.20120204.03.
166. Ratnayake, W.S.; Jackson, D.S. Chapter 5 Starch Gelatinization. *Adv. Food Nutr. Res.* **2008**, *55*, 221–268, doi:10.1016/S1043-4526(08)00405-1.
167. Kulshreshtha, Y.; Schlangen, E.; Jonkers, H.M.; Vardon, P.J.; van Paassen, L.A. CoRncrete: A corn starch based building material. *Constr. Build. Mater.* **2017**, *154*, 411–423, doi:10.1016/j.conbuildmat.2017.07.184.
168. Zong, P.; Jiang, Y.; Tian, Y.; Li, J.; Yuan, M.; Ji, Y.; Chen, M.; Li, D.; Qiao, Y. Pyrolysis behavior and product distributions of biomass six group components: Starch, cellulose, hemicellulose, lignin, protein and oil. *Energy Convers. Manag.* **2020**, *216*, 112777, doi:10.1016/j.enconman.2020.112777.
169. Mokrzycki Jakub Biowęgle wytwarzane metodami termochemicznej konwersji biomasy do zastosowań sorpcyjnych, energetycznych i nawozowych, 2020.
170. Samociuk, B. Zastosowanie słodu jęczmiennego jako spoiwa w technologii mas formierskich. In *Smart Industry*; Poznań, 2022; p. 425.
171. Khandelwal, H.; Ravi, B. Effect of molding parameters on chemically bonded sand mold properties. *J. Manuf. Process.* **2016**, *22*, 127–133, doi:10.1016/j.jmapro.2016.03.007.
172. Smith, R.L. The science of engineering materials. *J. Franklin Inst.* **1957**, *264*, 423–424, doi:10.1016/0016-0032(57)90035-2.
173. Yu, W.; He, H.; Cheng, N.; Gan, B.; Li, X. Preparation and experiments for a novel kind of foundry core binder made from modified potato starch. *Mater. Des.* **2009**, *30*, 210–213, doi:10.1016/j.matdes.2008.03.017.
174. Bartocha, D. Wytop staliwa dwufazowego sposobem odzyskowym. *Arch. Foundry Eng.* **2014**, *14*, 3–8.

175. Kozakiewicz, Ł.; Baron, C.; Cholewa, M. Wpływ termoizolacyjnej masy formierskiej na mikrostrukturę żeliwa szarego. *Arch. Foundry Eng.* **2015**, *15*, 119–123.
176. <https://www.zebiec.pl/mineraly/piaski-powleczone-zywica/> (dane dostępne na dzień 06.12.21.).
177. Łągiewka, M.; Konopka, Z.; Zyska, A. Studies of the effect of negative pressure in the mould on the cast surface roughness. *Pr. Inst. Odlew.* **2018**, *58*, 3–12, doi:10.7356/iod.2018.01.
178. Chropowatość powierzchni Available online: http://wm.umg.edu.pl/cwiczenia/grafika/oznaczanie_chropowatosci_materailly_pomocnicze.pdf.
179. Szymański, A. *Mechanika gruntów*; Wydawnictwo SGGW: Warszawa, 2007; ISBN 9788578110796.
180. Karunakaran, P.; Jegadheesan, C.; Dhanapal, P.; Sengottuvel, P. Sugar industry fly ash: An additive for molding sand to make aluminium castings. *Russ. J. Non-Ferrous Met.* **2014**, *55*, 247–253, doi:10.3103/S1067821214030079.
181. Ramachandran, V.S.; Paroli, R.M. *Handbook of Thermal Analysis of Andrew Publishing*; NOYES PUBLICATIONS WILLIAM ANDREW PUBLISHING: Norwich, New York, 2002; ISBN 0815514875.
182. Grabowska, B.; Malinowski, P.; Szucki, M.; Byczyński, Ł. Thermal analysis in foundry technology: Part 1. Study TG–DSC of the new class of polymer binders BioCo. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2016**, *126*, 245–250, doi:10.1007/s10973-016-5435-5.
183. Fałęcki, Z. *Analiza wad odlewów*; Wydanie II.; Wydawnictwa AGH: Kraków, 1997;
184. Jaworski, J. Research of stability of preparation system of circulating moulding sands. *Arch. Foundry Eng.* **2006**, *6*, 495–500.
185. Michta-Stawiarska, T. The selected iron castings defects as the effect of the sandmix quality. *Solidif. Met. Alloy.* **2000**, *2*, 345–347.