

Wpływ wskaźnika struktury WB uwodnionego krzemianu sodu na wytrzymałość końcową masy formierskiej

Influence of the structure index WB of the soluble sodium silicate on the residual strength of molding sand

Andrzej Baliński¹

¹Instytut Odlewnictwa, ul. Zakopiańska 73, 30-418 Kraków

¹Foundry Research Institute, ul. Zakopiańska 73, 30-418 Kraków

E-mail: andrzej.balinski@iod.krakow.pl

Streszczenie

Przedstawiono wyniki badań wytrzymałości końcowej R_c^{tk} próbek masy formierskiej wykonanej ze stałym udziałem składników wiążących uwodnionego krzemianu sodu o różnej wartości wskaźnika struktury WB, utwardzanego w procesie estrowym. Zakres temperatury badań wynosił od 300°C do 1000°C, co 100°C. Stwierdzono istotną zależność pomiędzy wartością wskaźnika struktury WB i wytrzymałością końcową R_c^{tk} próbek masy formierskiej. Masy formierskie wykonane z udziałem uwodnionego krzemianu sodu o małej wartości wskaźnika struktury WB $< 1,4$ posiadają korzystniejsze właściwości związane z usuwaniem rdzenia z odlewu i odlewu z formy, w zakresie temperatury nagrzewania formy od około 600°C do około 900°C, w porównaniu do analogicznych właściwości w przypadku zastosowania uwodnionego krzemianu sodu charakteryzującego się wskaźnikiem struktury WB $\geq 1,4$.

Słowa kluczowe: masa formierska, uwodniony krzemian sodu, struktura koloidalna, wytrzymałość końcowa

1. Wstęp

Nieorganiczne spoiwa, do których zaliczany jest uwodniony krzemian sodu, stosowane do wytwarzania mas formierskich i rdzeniowych, posiadają wiele korzystnych cech w aspekcie higieny i ekologii ich stosowania. W porównaniu do spoiw organicznych, produkty ich rozpadu termicznego nie posiadają toksycznych i szkodliwych cech oddziałujących negatywnie na środowisko. Właściwości wiążące tego rodzaju spoiw wynikają z zastosowania nieodwracalnych reakcji jego utwardzania (reakcji chemicznych), bądź też reakcji odwracalnych, wykorzystujących zjawisko dehydra-

Abstract

Results of R_c^{tk} residual strength tests are presented for samples of moulding sands prepared with a stable content of soluble sodium silicate binding agents of different WB structure indicator values, hardened in the ester process. The test temperature range was 300°C to 1000°C, with 100°C steps. A notable relation between the WB structure indicator values and R_c^{tk} residual strength of moulding sand samples was observed. Moulding sands prepared with soluble sodium silicate with low values of WB structure indicator < 1.4 have more advantageous properties related to removing cores from castings and castings from moulds, in the mould heating temperature range from approx. 600°C to approx. 900°C, compared to similar properties when using soluble sodium silicate with a WB structure indicator of ≥ 1.4 .

Key words: moulding sand, soluble sodium silicate, colloidal structure, residual strength

1. Introduction

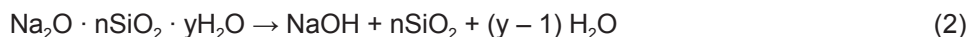
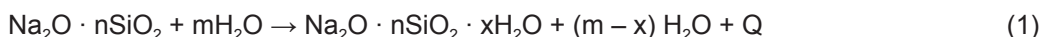
Inorganic binders, which include soluble sodium silicate, are used for the production of mould and core sands, and possess many advantageous characteristics in terms of hygiene and ecological usage. Compared to organic binders, their thermal decomposition products do not possess toxic or harmful characteristics, negatively affecting the environment. Binding properties of this type of binders result from using irreversible hardening reactions (chemical reactions), or reversible reactions utilising the dehydration phenomenon (effect of high temperature). The change in strength properties

tacji (oddziaływanie podwyższonej temperatury). Od właściwości powstałej w różnych warunkach termicznych bądź chemicznych fazy utwardzającej zależy w dużym stopniu zmiana właściwości wytrzymałościowych mas formierskich poddanych działaniu podwyższonej temperatury. Niekorzystnymi właściwościami stosowanego aktualnie typowego spoiwa nieorganicznego, jakim jest uwodniony krzemian sodu, w porównaniu do spoiw organicznych (żywicy syntetycznych) jest gorsza wybijalność rdzeni z odlewów oraz odlewów z formy. Właściwość ta wynika z dużej wartości wytrzymałości końcowej, szczególnie w przypadku wytwarzania cienkościennych odlewów ze stopów o temperaturze topnienia zbliżonej do temperatury topnienia stopów aluminium. Zjawisko to powoduje także utrudnienia w procesie regeneracji osnowy ziarnowej [1–4].

2. Charakterystyka materiałów stosowanych w badaniach

2.1. Uwodniony krzemian sodu jako spoiwo mas formierskich

Badania przeprowadzono z zastosowaniem trzech rodzajów uwodnionego krzemianu sodu uzyskanych w wyniku autoklawowego roztwarzania szkliwa krzemianowo-sodowego o module krzemionkowym $M = 3,3$, zgodnie z reakcjami hydratacji (1) i hydrolizy (2) [5]:



gdzie:

Q – ciepło rozpuszczania

where:

Q – dissolution heat

Tabela 1. Charakterystyka uwodnionego krzemianu sodu otrzymanego ze szkliwa krzemianowo-sodowego o module $M = 3,3$

Table 1. Characteristics of soluble sodium silicate acquired from silica-sodium glass with modulus $M = 3.3$

Rodzaj uwodnionego krzemianu sodu / Type of soluble sodium silicate	Gęstość, g/cm ³ / Density, g/cm ³	Zawartość SiO ₂ , % wag. / SiO ₂ content, wt. %	Zawartość Na ₂ O, % wag. / Na ₂ O content wt. %	Moduł krzemionkowy M / Silica modulus M
uks1 / sss1	1,40	23,62	11,61	2,099
uks2 / sss2	1,45	25,85	12,70	2,096
uks3 / sss3	1,50	27,88	13,70	2,096

Przebieg reakcji hydrolizy jest ograniczany stężeniem NaOH w roztworze. Ponieważ krzemionka łatwo reaguje z wodorotlenkiem sodu, jego duże stężenie powoduje zanik reakcji hydrolizy. W przypadku zastosowania po-

of moulding sands subjected to heightened temperature depends largely on properties of the hardening phase, created under different thermal or chemical conditions. The disadvantage of the currently utilised typical inorganic binder that constitutes soluble sodium silicate is, compared to organic binders (synthetic resins), is the inferior removability of cores from castings and castings from moulds. This property results from the high residual strength, particularly in the case of producing thin-walled castings of alloys with high melting points, similar to that of aluminium alloys. This phenomenon also poses difficulties in the grain matrix regeneration process [1–4].

2. Characteristics of materials used in the testing

2.1. Soluble sodium silicate as binder for moulding sands

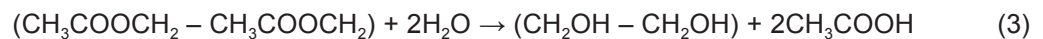
The tests were conducted using three types of soluble sodium silicate, obtained by way of autoclave digestion of sodium-silicate glass with a silica modulus of $M = 3.3$, in accordance with the hydration (1) and hydrolysis (2) reactions [5]:

The reaction results are limited by NaOH concentration in the solution. Since silica easily reacts with sodium hydroxide, its high concentration causes the hydrolysis reaction to cease. If the solution is again diluted with

nownego rozcieńczenia wodą, hydroliza oczywiście powraca. Uzyskany tą metodą uwodniony krzemian sodu poddano modyfikacji związkami sodu, w celu otrzymania uwodnionego krzemianu sodu o wartości modułu krzemionkowego M zbliżonej do 2,1, a następnie poddano go procesowi zagęszczania do gęstości 1,40 g/cm³, 1,45 g/cm³ i 1,50 g/cm³. Charakterystykę zastosowanych w badaniach trzech rodzajów uwodnionego krzemianu sodu podano w tabeli 1.

2.2. Utwardzanie uwodnionego krzemianu sodu

Jako utwardzacz zastosowano ester diocjan glikolu etylenowego o gęstości 1,1 g/cm³ (flodur 1). Reakcja utwardzania uwodnionego krzemianu sodu przebiega w dwóch etapach, z których pierwszy polega na hydrolizie estru, natomiast drugi na chemicznym żelowaniu uwodnionego krzemianu sodu pod wpływem kwasu wydzielającego się podczas tej hydrolizy, zgodnie z poniższymi reakcjami (3–5) [6].



(dioctan glikolu etylenowego)

(glikol etylenowy)

(kwas octowy)

(ethylene glycol diacetate)

(ethylene glycol)

(acetic acid)

Kwas octowy dysocjuje z wydzieleniem jonów H⁺

Acetic acid dissociates, liberating H⁺ ions



i równocześnie

and at the same time



(octan sodu)

(sodium acetate)

2.3. Osnowa ziarnowa mas formierskich

Osnowę ziarnową stanowił piasek kwarcowy o frakcji głównej 0,20/0,16/0,32 i zawartości lepiszcza 0%, charakteryzujący się wskaźnikiem kształtu $W_k = 1,08$, jednorodnością $J = 80$, średnią wielkością ziarna $d_{50} = 0,23$ mm, przepuszczalnością $P_s = 160$ m²/Pa·s oraz temperaturą spiekania 1550°C.

3. Wskaźnik struktury stosowanych rodzajów uwodnionego krzemianu sodu

Wartości wskaźnika struktury WB obliczono na podstawie określenia cząstkowych wskaźników struktury WB_i, zgodnie z procedurą [7–8], stosując analizę PCS

2.2. Hardening of soluble sodium silicate

Ethylene glycol diacetate ester with density of 1.1 g/cm³ (flodur 1) was used as the hardener. The soluble sodium silicate hardening reaction occurs in two steps, where step one consists in hydrolysis of the ester, while step two – in chemical gelling of soluble sodium silicate under the effects of acid forming during this hydrolysis, in accordance with the reactions below (3–5) [6].

2.3. Grain matrix of moulding sands

The grain matrix was quartz sand with a main fraction of 0.20/0.16/0.32 and 0% binder content, characterised by shape coefficient $W_k = 1.08$, uniformity $J = 80$, average grain size $d_{50} = 0.23$ mm, permeability $P_s = 160$ m²/Pa·s and sintering temperature 1550°C.

3. Structure indicator of the utilised type of soluble sodium silicate

The WB structure indicator values were calculated based on determination of partial WB_i structure indicators, as per the procedure [7–8], using PCS (Photon

(Photon Correlation Spectroscopy) roztworów uwodnionego krzemianu sodu (6):

Correlation Spectroscopy) analysis of soluble sodium silicate solutions (6):

$$WB = \sum_{i=nf}^{i=f0,65} WB_i = \sum_{i=nf}^{i=f0,65} \frac{dG_i}{dsG_i+dsR_i} \quad (6)$$

gdzie:

where:

dG_i – średnia wartość średnic cząstek koloidalnych frakcji głównej i -tego roztworu uwodnionego krzemianu sodu,

dG_i – average diameter of main fraction colloidal particles of soluble sodium silicate solution no. i ,

dsG_i – półzakres szerokości rozkładu cząstek koloidalnych frakcji głównej i -tego roztworu uwodnionego krzemianu sodu,

dsG_i – semi-range of distribution breadth of main fraction colloidal particles of soluble sodium silicate solution no. i ,

dsR_i – szerokość rozkładu cząstek koloidalnych frakcji rozproszonej i -tego roztworu uwodnionego krzemianu sodu.

dsR_i – width of distribution of dissolved fraction colloidal particles of soluble sodium silicate solution no. i .

Wartości wskaźnika struktury WB badanych rodzajów uwodnionego krzemianu sodu podano w tabeli 2.

WB structure indicator values of the tested types of soluble sodium silicate are presented in Table 2.

Tabela 2. Wartość wskaźnika struktury WB badanych rodzajów uwodnionego krzemianu sodu
Table 2. WB structure indicator values of the tested types of soluble sodium silicate

Rodzaj uwodnionego krzemianu sodu / Type of soluble sodium silicate	Wskaźnik struktury WB / WB structure indicator
uks1 / sss1	0,28
uks2 / sss2	2,57
uks3 / sss3	1,40

4. Preparatyka masy formierskiej wykonanej z udziałem badanych rodzajów uwodnionego krzemianu sodu

4. Preparation of moulding sands made using the tested types of soluble sodium silicate

Masa formierska z udziałem uwodnionego krzemianu sodu była utwardzana dodatkiem dwuocianu glikolu etylenowego (flodur 1) w ilości 15% mas. zawartości uwodnionego krzemianu sodu. Udział uwodnionego krzemianu sodu w masie formierskiej obliczano w taki sposób, aby jego zawartość była nie mniejsza niż 2,5 cz.mas. oraz aby ilość składników wiążących, czyli suma SiO_2 i Na_2O była stała i wynosiła dokładnie 39% mas. [4,7]. Standardowe próbki masy formierskiej, przeznaczone do oznaczania wytrzymałości, wykonywano metodą wibracyjnego zagęszczania masy za pomocą urządzenia LUZ. Czas zagęszczania wynosił 20 sekund, przy amplitudzie drgań 2 mm.

Moulding sands with a share of soluble sodium silicate was hardened using an addition of ethylene glycol diacetate (flodur 1) in the amount of 15% mass. of the soluble sodium silicate content. The soluble sodium silicate share in the moulding sand was calculated in such a way that its content is no less than 2.5 weight parts and that the amount of binding components, i.e. the sum of SiO_2 and Na_2O was constant and equalled precisely 39% mass. [4,7]. Standard samples of moulding sands, dedicated for strength determination, were prepared by the vibration sand thickening method using a LUZ device. The thickening time was 20 seconds at a vibration amplitude of 2 mm.

5. Określanie wytrzymałości końcowej próbek masy formierskiej wykonanej z udziałem badanych rodzajów uwodnionego krzemianu sodu

Po 24 godzinach od wykonania próbek masy formierskiej poddawano je wygrzewaniu przez 0,5 godziny w temperaturze od 300°C do 1000°C, co 100°C. Jako urządzenie grzewcze stosowano piec PK-9/1300 wyposażony w mikroprocesorowy regulator temperatury o działaniu ciągłym PRT 911, zapewniający dokładność regulacji temperatury w punkcie $\pm 0,5^\circ\text{C}$ [4,9]. Z uwagi na to, że nierównomierność rozkładu temperatury w obszarze komory roboczej o wymiarach 150 mm \times 100 mm \times 300 mm wynosi $\pm 5^\circ\text{C}$, próbki do badań usytuowane były zawsze w tym samym miejscu komory pieca. Po założonym czasie wygrzewania próbek usuwano je z komory pieca i studzono do momentu osiągnięcia przez nie temperatury otoczenia, a następnie określano ich wytrzymałość na ściskanie R_c^{tk} za pomocą aparatu LRuE-2. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 3 oraz na rysunku 1.

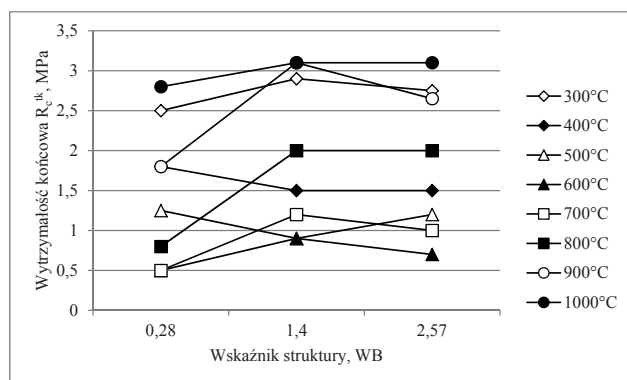
5. Determination of residual strength of moulding sand samples prepared using the tested types of soluble sodium silicate

After preparing the moulding sand samples for 24 hours, they were subjected to curing for 0.5 hour at temperature from 300°C to 1000°C, with 100°C steps. The PK-9/1300 furnace equipped with a PRT 911 constant operation microprocessor temperature regulator with temperature adjustment precision of $\pm 0,5^\circ\text{C}$ [4,9]. Since the unevenness of temperature distribution within the 150 mm \times 100 mm \times 300 mm operating chamber is $\pm 5^\circ\text{C}$, test samples were always situated in the same spot of the furnace chamber. Once the assumed sample curing time passed, they were removed from the furnace chamber and cooled until they reached ambient temperature, and subsequently their R_c^{tk} compressive strength was determined using a LRuE-2 device. Test results are presented in Table 3 and Figure 1.

Tabela 3. Wartość końcowa R_c^{tk} próbek masy formierskiej wykonanej z udziałem badanych rodzajów uwodnionego krzemianu sodu

Table 3. R_c^{tk} end values of moulding sand samples prepared using the tested types of soluble sodium silicate

Rodzaj uwodnionego krzemianu sodu / Type of soluble sodium silicate	Temperatura nagrzewania próbek masy formierskiej, °C / Moulding sand sample heating temperature, °C							
	300	400	500	600	700	800	900	1000
uks1 / sss1	2,50	1,80	1,25	0,50	0,50	0,80	1,80	2,80
uks2 / sss2	2,75	1,50	1,20	0,70	1,00	2,00	2,65	3,10
uks3 / sss3	2,90	1,50	0,90	0,90	1,20	2,00	3,10	3,10



Rys. 1. Wpływ wskaźnika struktury WB na wytrzymałość końcową R_c^{tk} próbek mas formierskich, określoną dla temperatury od 300°C do 1000°C, co 100°C

Fig. 1. Effects of WB structure indicator on R_c^{tk} residual strength of moulding sand samples, determined for temperatures from 300°C to 1000°C, with 100°C steps

6. Wnioski

1. Charakterystyka zmian wartości wytrzymałości końcowej R_c^{tk} próbek mas formierskich wykonanych z udziałem uwodnionego krzemianu sodu jest w istotnym stopniu zależna od charakterystyki struktury koloidalnej określonej wskaźnikiem struktury WB. Podobnie jak w przypadku wytrzymałości na ściskanie próbek mas formierskich utwardzanych w procesie estrowym w temperaturze otoczenia, zmniejszenie wartości wskaźnika struktury WB uwodnionego krzemianu sodu do wartości 1,4 powoduje wzrost wytrzymałości na ściskanie próbek masy formierskiej. Dalsze zmniejszenie wartości tego wskaźnika poniżej wartości 1,4 skutkuje zmniejszeniem wartości wytrzymałości na ściskanie próbek masy formierskiej.
2. W zakresie temperatury, istotnym w aspekcie wytwarzania odlewów ze stopów o temperaturze zalewania od około 600°C do około 900°C, zmniejszenie wartości wskaźnika struktury WB uwodnionego krzemianu sodu, od 2,57 do 1,4 powoduje wystąpienie tendencji wzrostu wartości wytrzymałości końcowej R_c^{tk} . Wzrost tej wartości wynosi około 30% dla temperatury wygrzewania próbek masy formierskiej wynoszącej 600°C, około 20% dla temperatury wynoszącej 700°C i 900°C, w porównaniu do wartości wytrzymałości końcowej R_c^{tk} dla uwodnionego krzemianu sodu posiadającego wskaźnik struktury WB = 2,57. Stosując temperaturę wygrzewania próbek masy formierskiej wynoszącą 800°C i 1000°C, nie stwierdzono istotnych zmian wartości wytrzymałości końcowej R_c^{tk} . Dalsze zmniejszenie wartości wskaźnika struktury uwodnionego krzemianu sodu, od 1,4 do 0,28 powoduje zmniejszenie wartości wytrzymałości końcowej R_c^{tk} , w porównaniu do wartości wytrzymałości końcowej R_c^{tk} dla uwodnionego krzemianu sodu posiadającego wskaźnik struktury WB = 2,57. Zmniejszenie wartości wytrzymałości końcowej R_c^{tk} wynosi około 30% dla temperatury wygrzewania próbek masy formierskiej wynoszącej 600°C, około 50% dla temperatury wynoszącej 700°C, około 60% dla temperatury wynoszącej 800°C, około 30% dla temperatury wynoszącej 900°C i około 10% dla temperatury wynoszącej 1000°C.
3. Masy formierskie wykonane z udziałem uwodnionego krzemianu sodu o małej wartości wskaźnika struktury WB < 1,4 (np. około 0,28), utwardzanego w procesie estrowym, posiadają korzystniejsze właściwości związane z usuwaniem rdzenia z odlewu i odlewu z formy, w zakresie temperatury nagrzewania formy od około 600°C do około 900°C, w porównaniu do analogicznych właściwości w przypadku zastosowania uwodnionego krzemianu sodu charakteryzującego się wskaźnikiem struktury WB \geq 1,4.

6. Conclusions

1. The profile of R_c^{tk} residual strength value changes of samples of moulding sands prepared using soluble sodium silicate strongly depends on the characteristics of colloidal structure, described with the WB structure indicator. Similarly as in the case of compressive strength of moulding sand samples hardened in the ester process at an ambient temperature, lowering the WB structure indicator value to 1.4 results in an increase in compressive strength of moulding sand samples. Further decreasing the value of this indicator below 1.4 results in lowering the moulding sand sample compressive strength value.
2. Within the temperature range important for producing castings with pouring temperatures from approx. 600°C to approx. 900°C, decreasing the WB structure indicator value of soluble sodium silicate from 2.57 to 1.4 results in a tendency of the R_c^{tk} residual strength values to increase. The increase of this value is approx. 30% for the moulding sand sample curing temperature of 600°C, approx. 20% for a temperature of 700°C and 900°C, compared to the R_c^{tk} residual strength value for soluble sodium silicate with a WB structure indicator = 2.57. When applying moulding sand sample curing temperatures of 800°C or 1000°C, no significant changes in R_c^{tk} residual strength values were noted. Further decreasing the structure indicator of soluble sodium silicate from 1.4 to 0.28 results in a decrease in the R_c^{tk} residual strength values, compared to R_c^{tk} residual strength values for soluble sodium silicate with a WB structure indicator = 2.57. The decrease of R_c^{tk} residual strength values is approx. 30% for the moulding sand sample curing temperature of 600°C, approx. 50% for a temperature of 700°C, approx. 60% for a temperature of 800°C, approx. 30% for a temperature of 900°C, and approx. 10% for a temperature of 1000°C.
3. Moulding sands prepared with soluble sodium silicate with low values of WB structure indicator < 1.4 (e.g. approx. 0.28), hardened in the ester process, have more advantageous properties related to removing cores from castings and castings from moulds, in the mould heating temperature range from approx. 600°C to approx. 900°C, compared to similar properties when using soluble sodium silicate with a WB structure indicator of \geq 1.4.

Podziękowania

Wyniki przedstawione w niniejszej publikacji zostały częściowo uzyskane w oparciu o badania przeprowadzone w ramach projektu nr 7 T08B 001 13 „Badania wpływu struktury uwodnionego krzemianu sodu na wytrzymałość kohezyjną wieloskładnikowego układu mas formierskich utwardzanych chemicznie” i pracy doktorskiej Moniki Korzeniowskiej pt.: „Wpływ struktury uwodnionego krzemianu sodu jako spoiwa mas formierskich na właściwości żelu krzemionkowego w wysokich temperaturach” (promotor pracy doktorskiej Andrzej Baliński), Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków, 2009.

Acknowledgement

The results presented in this publication were partially based on research conducted under Project no. 7 T08B 001 13 “Research the influence of the structure of soluble sodium silicate on the cohesive strength of the multi-component molding sands chemically curing” and PhD dissertation Korzeniowska M. “Influence of the structure of soluble sodium silicate as a binder of moulding sands, on the properties of silica gel at high temperatures” (dissertation supervisor Baliński A.), University of Mining and Metallurgy, Kraków, 2009.

Literatura/References

1. Dańko, J., Holtzer, M., Dańko, R. (2006). Dobór efektywnych procesów regeneracji oraz gospodarka masami formierskimi w aspekcie najlepszych dostępnych technik (NDT-BAT). *Archiwum Odlewnictwa*, 6(20), 31–38.
2. Dobosz S., Major-Gabryś, K. (2004). Zjawiska powierzchniowe a wybijalność mas ze szkłem wodnym. *Krzepnięcie Metali i Stopów*, 24(1), 49–56.
3. Baliński, A., Izdebska-Szanda, I. (2004). Wpływ morfoaktywnych modyfikatorów uwodnionego krzemianu sodu na przemiany temperaturowe zachodzące w masach formierskich z tym spoiwem. *Archiwum Technologii Maszyn i Automatykacji*, 24(1), 19–30.
4. Baliński, A. (2002). Wytrzymałość resztkowa mas z uwodnionym krzemianem sodu utwardzanym diocetanem glikolu etylenowego, w świetle przemian fazowych i temperaturowych powstałego żelu krzemionkowego. *Archiwum Technologii Maszyn i Automatykacji*, 22(1), 11–22.
5. Baliński, A. (2000). *Wybrane zagadnienia technologii mas formierskich ze spoiwami nieorganicznymi. Struktura uwodnionego krzemianu sodu i jej wpływ na wiązanie mas formierskich*. Kraków: Instytut Odlewnictwa.
6. Wilkosz, B. (1986). Mechanizm utwardzania mas floster S. *Przegląd Odlewnictwa*, 36(1), 15–18.
7. Korzeniowska, M. (2009). *Wpływ struktury uwodnionego krzemianu sodu jako spoiwa mas formierskich na właściwości żelu krzemionkowego w wysokich temperaturach*. Rozprawa doktorska. Kraków: Akademia Górniczo-Hutnicza.
8. Baliński, A. (2009). *O strukturze uwodnionego krzemianu sodu jako spoiwa mas formierskich*. Kraków: Instytut Odlewnictwa.
9. Baliński, A. (2001). Analiza różnych rodzajów wytrzymałości mas formierskich z uwodnionym krzemianem sodu, utwardzanych dwuocetanem glikolu etylenowego. *Archiwum Technologii Maszyn i Automatykacji*, 21, 193.

