

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria dei Materiali**

Tesi di Laurea Magistrale

Indagine sperimentale sul comportamento dei leganti inorganici per anime da fonderia



Relatore

prof. Mario Rosso

Correlatrici

ing. Elisa Fracchia
dott.ssa Ildiko Peter

Tutori

ing. Paolo Amalberto
dott. Andrea Ferrero

Candidata

Erica Senatore

Ottobre 2017

Indice

Ringraziamenti.....	3
Elenco delle figure.....	4
Elenco delle tabelle.....	7
Introduzione.....	9
Capitolo 1	11
1.1. Anime da fonderia.....	11
1.2. Proprietà.....	11
1.3. Formatura delle anime	12
1.3.1. Processo Hot-box (formatura a caldo)	14
1.3.2. Processo cold-box (formatura a freddo).....	15
1.4. Sabbie	17
1.4.1. Sabbia silicea	18
1.4.2. Altre sabbie.....	20
1.5. Leganti	21
1.5.1. Leganti organici	22
1.5.2. Resine Fenoliche.....	22
1.5.3. Resine furaniche	24
1.5.4. Resine ureiche.....	25
1.6. Problematiche	26
Capitolo 2	27
2.1. Anime inorganiche.....	27
2.2. Legante: silicato di sodio	29
2.3. Processi di indurimento chimico	31
2.3.1. Formatura al CO2	32
2.3.2. Altri processi	32
2.4. Processi di indurimento fisico	33
2.4.1. Indurimento fisico tradizionale (Hot-box)	36
2.4.2. Indurimento fisico al microonde	36
2.5. Additivi	40
2.6. Superfici dei getti e stabilità termica	42
2.7. Emissioni	42
2.8. Vantaggi e problematiche	45
Capitolo 3	47
3.1. Rigenerazione	47
3.2. Rigenerazione di sabbia con legante inorganico	48

Capitolo 4	53
4.1. Materiali e metodi	53
4.2. Tipologia di campioni	53
4.3. Materiali.....	54
4.4. Metodi di formatura delle anime	55
4.5. Metodi di formatura delle barrette.....	58
4.6. Metodi di caratterizzazione	59
4.6.1. Prova di flessione.....	59
4.6.2. Misure di umidità.....	59
4.6.3. Misure di sviluppo gas	60
4.7. Prove svolte.....	62
Capitolo 5	65
5.1. Parte sperimentale I (provini standard)	65
5.2. Confronto tra fornitori.....	65
5.2.1. Risultati ottenuti con sabbia nuova	65
5.2.2. Risultati ottenuti con sabbia rigenerata	71
5.3. Simulazione di stoccaggio.....	76
5.3.1. Risultati ottenuti con sabbia nuova	76
5.3.2. Risultati ottenuti con sabbia rigenerata	80
5.4. Stoccaggio nei box di PP.....	82
5.4.1. Risultati ottenuti con sabbia nuova	82
5.4.2. Risultati ottenuti con sabbia rigenerata	84
5.5. Comportamento dopo trattamento termico	86
5.5.1. Risultati ottenuti con sabbia nuova	86
Capitolo 6	95
6.1. Parte sperimentale II (anime)	95
6.2. Valutazione di igroscopicità.....	95
6.3. Stoccaggio nei box di PP.....	98
6.3.1. Risultati ottenuti	99
6.4. Comportamento dopo trattamento termico	101
6.4.1. Risultati ottenuti	102
Capitolo 7	107
7.1. Conclusioni	107
7.2. Possibili sviluppi futuri	108
Bibliografia	111

Ringraziamenti

Giunta alla conclusione di questo lavoro di tesi, vorrei spendere due parole di ringraziamento nei confronti di tutte le persone che mi hanno sostenuto e aiutato durante questi mesi.

Desidero ringraziare innanzitutto il mio relatore, prof. Mario Rosso, che mi ha dato la possibilità di uscire dal guscio universitario, dimostrandosi al contempo disponibile per qualsiasi chiarimento.

Un ringraziamento alle mie correlatrici, ing. Elisa Fracchia e dott.ssa Ildiko Peter, per la disponibilità mostrata e i consigli forniti durante la stesura della tesi.

Un ringraziamento speciale ai miei supervisori durante lo svolgimento delle attività presso Teksid, ing. Paolo Amalberto e dott. Andrea Ferrero, per avermi dato fiducia. Siete stati delle guide preziose.

Vorrei ringraziare i ragazzi del laboratorio qualità di Teksid, che oltre ad aver contribuito praticamente allo svolgimento del lavoro, mi hanno accolto in un clima amichevole e caloroso.

Ringrazio la mia famiglia, la mia roccia. Non c'è bisogno di aggiungere altro, solo grazie. Di tutto.

Ringrazio Andrea, per esserci sempre.

Ringrazio Vincenzo, perché dal 2011 stiamo crescendo insieme.

Ringrazio i ragazzi del Collegio Einaudi, in particolare Diego, Luciana e Vanessa, con cui ho trascorso anni indimenticabili, e che rappresentano un pezzo importante del mio percorso di crescita personale e didattica.

Elenco delle figure

Figura 1 I meccanismi di indurimento (Iuliano, 2007)	13
Figura 2 Confronto sistemi Hot-box e Cold-box. I riquadri bianchi si riferiscono al processo a freddo, quelli verdi al processo a caldo.	16
Figura 3 Espansione termica lineare delle comuni sabbie di fonderia	19
Figura 4 Classificazione delle forme dei grani (Cast Metal Services)	20
Figura 5 Effetto del tipo di sabbia sulla resistenza a trazione di anime inorganiche	20
Figura 6 Schema della reazione di condensazione tra fenolo e formaldeide, l'asterisco indica le posizioni reattive	23
Figura 7 Leganti inorganici nel mondo (Foundry planet, 2017)	27
Figura 8 Vendite di leganti organici negli anni (Foundry planet, 2017)	28
Figura 9 Schema della produzione dei silicati	29
Figura 10 Proprietà dipendenti dal modulo	30
Figura 11 Viscosità del silicato di sodio in soluzione al variare del modulo	31
Figura 12 Viscosità del silicato di sodio in funzione di temperatura e modulo	31
Figura 13 Policondensazione per disidratazione (ASK-CHEMICALS, 2017)	33
Figura 14 Influenza del modulo e della quantità di legante nella miscela sulla resistenza a flessione delle anime (processo Hot-Box, 70 sec - 210°C) (Jelínek, Polzin, & Škuta, 2004)	34
Figura 15 Ponte legante tra grani di sabbia, dopo riscaldamento tradizionale (microscopia SEM) (Stachowicz, Granat, D. Nowak, & Haimann, 2010)	36
Figura 16 Possibili processi in combinazione con il microonde (Jelínek, Polzin, & Škuta, 2004)	37
Figura 17 Ponti leganti di silicato di sodio vetroso osservati al SEM e analisi dello strato di silicato di sodio. (M., Granat, & Nowak, 2011)	37
Figura 18 Confronto della resistenza a flessione ottenuta con diversi processi: CO ₂ , esteri liquidi, riscaldamento tradizionale e microonde (M., Granat, & Nowak, 2011)	38
Figura 19 Schema del meccanismo di indurimento: a) processo chimico, b) processo hot box, c) asciugatura dielettrica (M., Granat, & Nowak, 2011)	38
Figura 20 Micrografie SEM dei ponti leganti ottenuti con i diversi processi di indurimento. (M., Granat, & Nowak, 2011)	39
Figura 21 Influenza dell'additivo sulla resistenza a flessione e vita di banco delle anime, al 100% UR (Jelínek, Polzin, & Škuta, 2004)	41
Figura 22 Meccanismo di azione dell'additivo per ottimizzare la qualità superficiale del getto (Muller, Deters, & Oberleiter, 2015)	42
Figura 23 Test di emissione odori (Huettenes – Albertus Chemische Werke Duesseldorf)	43
Figura 24 Quantità di odori originati da diversi sistemi leganti (Huettenes – Albertus Chemische Werke Duesseldorf)	43
Figura 25 Emissioni BTX derivanti da diversi sistemi leganti	44
Figura 26 Tempo di stoccaggio al variare della temperatura e dell'umidità (Mingardi, 2016)	45
Figura 27 Andamento del pH della sabbia dopo trattamento termico a diverse temperature	48
Figura 28 Andamento della richiesta acida per diversi valori di pH e a diverse temperature	49
Figura 29 Esempio di impianto di rigenerazione (Schwickal, Becker, & Magerl, 2017)	49
Figura 30 IF dopo trattamento di rigenerazione completo (Mingardi, 2016)	50
Figura 31 Foto al SEM prima della rigenerazione (Mingardi, 2016)	50
Figura 32 Foto al SEM dopo trattamento termico (Mingardi, 2016)	51
Figura 33 Foto al SEM dopo trattamento termico e meccanico (Mingardi, 2016)	51
Figura 34 Barretta 170mmx22,5mmx22,5mm	53
Figura 35 Anime analizzate	53
Figura 36 Schema dell'impianto di formatura	56
Figura 37 Temperatura e umidità nella zona del miscelatore	57

Figura 38 Termobilancia utilizzata per le misure di umidità	59
Figura 39 Campione utilizzato per la misura	60
Figura 40 Aspetto dei provini dopo il mantenimento a condizioni estreme di umidità relativa (70%, 80%, 85% UR)	66
Figura 41 Resistenza a flessione dei campioni di quattro fornitori a diverse condizioni di temperatura e UR%	66
Figura 42 Umidità dei campioni di quattro fornitori a diverse condizioni di temperatura e UR%	67
Figura 43 Pressione di gas sviluppata dopo 1 h a T ambiente	67
Figura 44 Pressione di gas sviluppata dopo 24 h 25°C 50%UR	68
Figura 45 Pressione di gas sviluppata dopo 24 h 30°C 70%UR	68
Figura 46 Pressione di gas sviluppata dopo 24 h 30°C 80%UR	69
Figura 47 Pressione di gas sviluppata dopo 24 h 30°C 85%UR	69
Figura 48 Volume di gas sviluppato dopo 1 h a T amb	70
Figura 49 Volume di gas sviluppato dopo 24 h a 25°C 50%UR	70
Figura 50 Volume di gas sviluppato dopo 24 h a 30°C 70%UR	71
Figura 51 Resistenza a flessione dei campioni di sabbia rigenerata di due fornitori a diverse condizioni di temperatura e UR%	72
Figura 52 Umidità dei campioni di sabbia rigenerata di quattro fornitori a diverse condizioni di temperatura e UR%	72
Figura 53 Pressione di gas sviluppato dopo 1 h a T ambiente da campioni di sabbia rigenerata	73
Figura 54 Pressione di gas sviluppato dopo 24 h a 25°C 50%UR da campioni di sabbia rigenerata	73
Figura 55 Pressione di gas sviluppato dopo 24 h a 30°C 70%UR da campioni di sabbia rigenerata	74
Figura 56 Pressione di gas sviluppato dopo 24 h a 30°C 80%UR da campioni di sabbia rigenerata	74
Figura 57 Pressione di gas sviluppato dopo 24 h a 30°C 85%UR da campioni di sabbia rigenerata	75
Figura 58 Resistenza a flessione dei campioni di Cordis con sabbia nuova e rigenerata a diverse condizioni di temperatura e UR%	76
Figura 59 Resistenza a flessione e temperatura del magazzino in funzione dei giorni di stoccaggio	77
Figura 60 Umidità dei campioni in funzione dei giorni di stoccaggio	77
Figura 61 Pressioni e tempi di sviluppo di gas dei campioni in funzione dei giorni di stoccaggio	78
Figura 62 Volume massimo corrispondente alla pressione nel ginocchio e tempo di rilascio di gas dei campioni in funzione dei giorni di stoccaggio	78
Figura 63 Resistenza a flessione e temperatura del magazzino in funzione delle ore di stoccaggio	79
Figura 64 Umidità dei campioni e del magazzino in funzione delle ore di stoccaggio	79
Figura 65 Sviluppo di gas dei campioni in funzione delle ore di stoccaggio	80
Figura 66 Resistenza a flessione in funzione delle ore di stoccaggio - sabbia rigenerata	80
Figura 67 Umidità dei campioni e del magazzino in funzione delle ore di stoccaggio - sabbia rigenerata	81
Figura 68 Sviluppo gas in funzione delle ore di stoccaggio - sabbia rigenerata	81
Figura 69 Box di PP espanso	82
Figura 70 Resistenza a flessione in funzione delle ore di stoccaggio in box di PP	83
Figura 71 Umidità dei campioni e del magazzino in funzione delle ore di stoccaggio in box di PP	83
Figura 72 Sviluppo gas in funzione delle ore di stoccaggio in box di PP	84
Figura 73 Resistenza a flessione in funzione delle ore di stoccaggio in box di PP – sabbia rigenerata	84

Figura 74 Umidità dei campioni e del magazzino in funzione delle ore di stoccaggio in box di PP – sabbia rigenerata	85
Figura 75 Sviluppo di gas in funzione delle ore di stoccaggio in box di PP – sabbia rigenerata	85
Figura 76 Resistenza a flessione - 1 h T amb	87
Figura 77 Resistenza a flessione - 24 h T amb	87
Figura 78 Resistenza a flessione - 24 h 25°C 50%UR	88
Figura 79 Resistenza a flessione 24 h 25°C 70%UR	88
Figura 80 Resistenza a flessione 24 h 30°C 85%UR	88
Figura 81 Umidità dei campioni - 1h T amb	89
Figura 82 Umidità dei campioni - 24h T amb	89
Figura 83 Umidità dei campioni - 24 h 25°C 50%UR	90
Figura 84 Umidità dei campioni - 24 h 30 °C 70%UR	90
Figura 85 Umidità dei campioni 24 h 30°C 85%UR	90
Figura 86 Sviluppo gas - 1 h T amb	91
Figura 87 Sviluppo gas - 24 h T amb	91
Figura 88 Sviluppo gas - 24 h 25°C 50%UR	92
Figura 89 Sviluppo gas - 24 h 30°C 70%UR	92
Figura 90 Sviluppo gas - 24 h 30°C 85%UR	92
Figura 91 Campioni dopo trattamento in forno a muffola a 450°C	93
Figura 92 Umidità misurata in funzione delle ore di stoccaggio per l'intercapedine superiore della testa cilindri	96
Figura 93 Umidità misurata in funzione delle ore di stoccaggio per l'intercapedine inferiore della testa cilindri	96
Figura 94 Umidità misurata in funzione delle ore di stoccaggio per il vano della testa GSE	97
Figura 95 Umidità misurata in funzione delle ore di stoccaggio per i condotti della testa cilindri	98
Figura 96 Posizionamento delle anime all'interno dei box di PP	98
Figura 97 Umidità % intercapedine superiore in funzione delle ore di stoccaggio in box di PP	99
Figura 98 Umidità % intercapedine inferiore in funzione delle ore di stoccaggio in box di PP	99
Figura 99 Pressioni e tempi di sviluppo di gas nell'intercapedine superiore in funzione delle ore di stoccaggio in box di PP	100
Figura 100 Pressioni e tempi di sviluppo di gas nell'intercapedine inferiore in funzione delle ore di stoccaggio in box di PP	100
Figura 101 Condizioni climatiche del magazzino durante le ore di stoccaggio delle anime	101
Figura 102 Umidità % intercapedine inferiore e superiore, prima e dopo il trattamento in forno a microonde, dopo mantenimento per 24 h a 30°C 50%UR	103
Figura 103 Umidità % intercapedine inferiore e superiore, prima e dopo il trattamento in forno a microonde, dopo mantenimento per 24 h a 30°C 70%UR	103
Figura 104 Sviluppo gas intercapedine inferiore dopo mantenimento per 24 h a 25°C 50%UR	104
Figura 105 Sviluppo gas intercapedine superiore dopo mantenimento per 24 h a 25°C 50%UR	104
Figura 106 Sviluppo gas intercapedine inferiore dopo mantenimento per 24 h a 25°C 70%UR	105
Figura 107 Sviluppo gas intercapedine superiore dopo mantenimento per 24 h a 25°C 70%UR	105

Elenco delle tabelle

Tabella 1 Proprietà delle sabbie silicee e non silicee (Turkeli)	21
Tabella 2 pH al variare del modulo	31
Tabella 3 Contenuto e distribuzione di acqua per silicati di diversi moduli (Jelínek, Polzin, & Škuta, 2004)	34
Tabella 4 Esempi di additivi (Gill, 2003)	40
Tabella 5 Limiti per FM, Na ₂ O [%] e SiO ₂ [%] (Schwickal, Becker, & Magerl, 2017)	52
Tabella 6 Leganti e additivi utilizzati per la formatura delle barrette	54
Tabella 7 Parametri di formatura delle diverse tipologie di anime	58
Tabella 8 Elenco delle prove sperimentali svolte	62
Tabella 9 Risultati per l'intercapedine inferiore. N.T. indica il campione non trattato termicamente.	102
Tabella 10 Risultati per l'intercapedine superiore. N.T. indica il campione non trattato termicamente.	102

Introduzione

Questa tesi intitolata “Indagine sperimentale sul comportamento dei leganti inorganici per anime da fonderia” nasce da una collaborazione tra il gruppo di ricerca del Politecnico di Torino e la fonderia Teksid Aluminum

Teksid Aluminum è una fra le aziende leader nel mondo nella produzione di componenti in alluminio e ghisa per il settore automobilistico. In particolare, nello stabilimento di Carmagnola, dove si è svolto una parte significativa di questo lavoro di tesi, l’attività aziendale è focalizzata sull’impiego dell’alluminio e delle leghe di alluminio.

Nel caso della fonderia di alluminio, in particolar modo nelle applicazioni ad alto volume produttivo, come la fabbricazione di basamenti motore e teste cilindri tramite colata in conchiglia permanente, all’interno del panorama dei materiali impiegabili per la formatura delle anime da fonderia c’è una crescente conversione dai sistemi leganti organici a quelli inorganici. Le motivazioni sono molteplici: produzione di anime inodore, assenza di emissioni nocive durante la fusione, minore manutenzione di macchinari e utensili e conseguente maggiore produttività per l’operazione di fusione.

Tuttavia, l’utilizzo di leganti di questo tipo comporta alcune problematiche, connesse principalmente all’igroscopicità del materiale. Gli agenti leganti sono a base di silicati disciolti in acqua, noti come vetro d’acqua. Inoltre, la reazione di indurimento delle anime, che avviene durante la fase di formatura, è in gran parte reversibile. Per questo motivo, in presenza di notevoli quantità di energia e acqua (ad esempio, in caso di elevata umidità dell’aria e temperature elevate) la reazione di condensazione dei silicati si può invertire, causando l’abbattimento della resistenza meccanica delle anime. Ciò può essere impedito rimuovendo l’acqua da questo equilibrio, cioè attraverso l’immagazzinamento delle anime in un luogo perfettamente asciutto. Poiché quest’ultima opzione non è realizzabile nella pratica industriale, si utilizzano degli additivi che ritardano, ma non annullano, l’inversione della reazione, ma comunque garantiscono maggiore libertà nella gestione delle anime.

Tutto ciò è argomento della prima parte della tesi, in cui sono state raccolte le informazioni reperite sia in letteratura che presso aziende produttrici di leganti inorganici. Nello specifico, nei capitoli 1 e 2 si descrivono ampiamente sia il sistema di formatura tradizionale, cioè a base di leganti organici, che il sistema più recente a base di leganti inorganici.

Ciò che è comune ad entrambi i processi, seppure con tecnologie differenti, è la rigenerabilità della sabbia, requisito fondamentale in un’ottica di fonderia “eco-friendly”. Questo aspetto viene approfondito all’interno del capitolo 3, in cui si discute brevemente anche dell’aspetto tecnologico della rigenerazione.

Le anime inorganiche oggetto di studio sono prodotte e utilizzate dall’azienda ospitante da circa un anno, ma il processo di formatura non è stato ancora perfezionato: a partire dalla miscelazione, fino ad arrivare alla colata, ci sono numerosi passaggi intermedi, tra cui lo stoccaggio, che possono essere ottimizzati solo a valle di una conoscenza approfondita ed opportuna della condotta del materiale in questione, in termini di resistenza a flessione, assorbimento di umidità e sviluppo di gas durante la colata dei getti.

Pertanto, il presente lavoro di tesi si pone come obiettivo il comprendere come il materiale si comporti in diverse condizioni ambientali, andando a sollecitare il suo punto debole, cioè

l'igroscopicità, per poi trasferire le informazioni raccolte all'interno di un processo produttivo, proponendo anche delle soluzioni tecniche alle problematiche riscontrate.

Alla parte teorica dello studio si aggiunge una parte di tipo sperimentale. Il capitolo 4 illustra i materiali ed i metodi utilizzati per svolgere le analisi. L'utilizzo di barrette standardizzate a sezione quadrata ha permesso di indagare/studiare la risposta del materiale, indipendentemente dalla sua geometria a diverse condizioni di temperatura e umidità, a partire da ambienti estremamente controllati come un armadio climatico da laboratorio, fino al magazzino anime dello stabilimento. In seguito sono state proposte delle soluzioni pratiche ai problemi riscontrati, attraverso nuove modalità di stoccaggio e/o trattamenti successivi post-formatura. Questa prima sezione è descritta in maniera dettagliata dal capitolo 5.

I risultati sono stati successivamente trasferiti allo studio delle anime formate presso l'azienda, focalizzando l'attenzione sulle geometrie più complesse, come illustrato nel capitolo 6.

Capitolo 1

1.1. Anime da fonderia

In fonderia, le anime sono degli elementi utilizzati per creare delle cavità, rientranze dove il metallo fuso non deve penetrare. Tali cavità possono essere funzionali, un esempio sono i cilindri all'interno dei basamenti motore, oppure finalizzate a una riduzione del peso complessivo del getto.

Le anime vengono disposte prima della chiusura della forma, sulle sedi lasciate dalle portate d'anima del modello, tuttavia, a seconda della tecnica di colata, l'anima può anche essere completamente integrata nello stampo.

Le anime devono essere realizzate in modo da ridurre al minimo la formazione di bave, soddisfacendo determinati requisiti, che variano a seconda della tecnica di colata. Dopo la solidificazione del metallo, il getto è estratto e l'anima è rimossa per sterratura (Czerwinski, Mir, & Kasprzak, 2015).

Per garantire la giusta resistenza meccanica alle anime in sabbia, si utilizzano dei leganti: miscele chimiche che aderiscono ai grani per fornire resistenza meccanica all'anima. Il contenuto di legante varia dall'1 al 3%, mentre il restante 97-99% è sabbia.

Negli ultimi anni l'industria fonderia ha visto diventare sempre più restrittivi gli standard ambientali (UNI EN 13725:2004; Direttiva 2010/75/UE del Parlamento europeo). In particolare, i leganti tradizionali utilizzati per la formatura delle anime, nonostante il loro ridotto contenuto in termini percentuali, emettono fino al 70% di composti volatili (VOC) di fonderia (Izdebska-Szanda & Balinski, 2011). Per tale ragione, ad oggi, l'obiettivo è quello di sostituirli con leganti a basse emissioni, che garantiscano proprietà fisiche e meccaniche ad elevata temperatura comparabili.

1.2. Proprietà

Le anime devono rispettare dei rigidi requisiti che dipendono sia dalla tecnica di colata che dalla lega metallica utilizzata. I principali sono i seguenti:

- Elevata resistenza meccanica fino al termine della solidificazione
- Refrattarietà
- Permeabilità (ai gas)
- Resistenza all'umidità
- Sterrabilità

Si richiedono resistenze meccaniche elevate su sezioni sottili che da una parte soddisfano le condizioni di colata, ma dall'altra peggiorano la sterrabilità, aumentandone i tempi.

La resistenza meccanica è fondamentale per evitare danni durante il trasporto e la fase di ramolaggio, oltre che per sopportare la spinta del metallo fuso durante la colata e l'erosione da scorrimento dello stesso: le anime devono rimanere intatte fino alla solidificazione del getto.

L'anima deve essere refrattaria, cioè in grado di resistere ad alte temperature senza andare incontro a degradazione chimica o a peggioramento delle proprietà meccaniche. Molto importante è anche la permeabilità, in quanto l'anima deve permettere il libero passaggio dei

gas e dei vapori. Durante la colata le anime sviluppano gas a causa della decomposizione delle resine organiche presenti, che devono poter essere convogliati al di fuori della conchiglia, per evitare difetti nei getti, quali soffiature e porosità. La permeabilità è legata alla granulometria e alla forma della sabbia: le condizioni migliori sono date dalla forma sferica dei grani e dalla loro omogeneità dimensionale. Quanto più piccoli sono i grani, maggiore sarà la compattazione e più piccoli gli spazi intergranulari, con conseguente minore permeabilità. Nel caso di anime poco permeabili, si può garantire l'evacuazione dei gas con diversi metodi (Iuliano, 2007):

- Canali di sfiato posizionati sull'anima mediante un ago o cerini (questi ultimi fondono e lasciano il canale libero);
- Lanterne, cioè tubi forati, utilizzate anche come armature;
- Pezzi di coke all'interno delle anime, nel caso di anime di grandi dimensioni, che vanno a generare zone porose attraverso cui passa il gas.

La resistenza all'umidità è un parametro strettamente correlato al volume di gas sprigionato durante la colata e alla resistenza meccanica delle anime: un assorbimento eccessivo di umidità ne comporta rispettivamente l'aumento e il decadimento. Come sarà illustrato in seguito, la resistenza all'umidità è la principale criticità legata al processo di formatura inorganico.

La sterrabilità è un altro requisito fondamentale per le anime da fonderia, in quanto è necessario che ci sia l'eliminazione completa delle stesse attraverso un'azione meccanica o termica. Per le resine organiche la decomposizione dovuta all'azione termica porta ad una buona sterratura.

In particolare, in questi ultimi anni in campo fondario si è avuto un forte sviluppo, soprattutto per quel che concerne il settore automotive, dove l'alluminio ha un ruolo chiave grazie alla sua resistenza specifica unitamente al basso peso. La produzione di tali manufatti implica l'impiego di anime, laddove sia necessario introdurre cavità o alleggerire la struttura. In queste circostanze, le anime che si realizzano devono possedere i requisiti descritti precedentemente, ponendo però maggiore attenzione sulla permeabilità. La refrattarietà non ha molta importanza per la fonderia di alluminio, in quanto le temperature in gioco sono relativamente basse.

1.3. Formatura delle anime

La formatura delle anime può essere effettuata attraverso differenti tecnologie, che si distinguono in base al meccanismo di indurimento ad opera del tipo di legante impiegato e per gli impianti e le attrezzature necessarie, come mostrato in Figura 1.

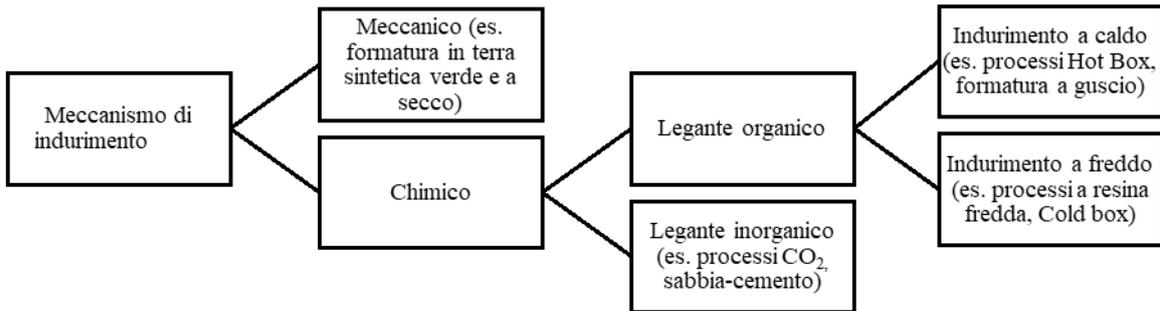


Figura 1 I meccanismi di indurimento (Iuliano, 2007)

Le anime sono costituite da una miscela di terra, il cui materiale base è solitamente la sabbia quarzifera, un legante (di natura organica o inorganica) e additivi con la funzione di migliorare le caratteristiche del materiale di formatura.

Per la formatura si utilizzano stampi di acciaio, chiamati casse d'anima, i quali sono riempiti con la miscela di terra, con processi manuali od automatizzati: in particolare le macchine spara anime impiegano pochi istanti per compiere il processo di riempimento e compattazione, mediante l'iniezione della sabbia con aria compressa nella cassa d'anima. Questa tecnica è caratterizzata da un'elevata precisione dimensionale (Iuliano, 2007).

Le casse d'anima sono realizzate in acciaio per lavorazioni a caldo (UNI X40CrMoV5-1-1KU o H13 bonificato). Le parti strutturali dello stampo, che non sono a contatto con la miscela, vengono realizzate in ghisa. Nel caso di utilizzo di catalizzatori gassosi le due parti della cassa d'anima sono sigillate con una guaina in gomma.

Le tecniche più comuni, tutt'ora impiegate nello stabilimento Teksid Aluminum, sono la formatura a caldo (Hot-box) e la formatura a freddo (Cold-box).

1.3.1. Processo Hot-box (formatura a caldo)

Il processo Hot-Box è stato sviluppato da Renault intorno al 1960 e prevede l'impiego di resine sintetiche fluide come legante e di un catalizzatore che agisce a caldo. Le fasi di questo processo sono cinque (Foundry lexicon, 2017):

1. Preparazione della miscela (sabbia mescolata con un legante organico e un catalizzatore). Il legante ha una vita di banco variabile di 2-8 ore a 20°C.
2. Trasporto del materiale alla macchina spara anime.
3. Iniezione del materiale nella cassa d'anima preriscaldata (180-250°C) tramite riscaldatori a gas o elettrici. Si utilizza una pressione di sparo di circa 6 atm per assicurare il riempimento completo dello stampo, ciò però ne comporta una rapida usura.
4. Indurimento del materiale a contatto con lo stampo caldo.
5. Rimozione dell'anima e post-indurimento della parte centrale grazie al calore accumulato. Le anime così formate devono riposare almeno 2-3 ore per evitare la successiva formazione di bolle durante la colata.

Per il processo di formatura hot-box possono essere impiegate tre diverse famiglie di leganti: resine fenoliche, ureiche e furaniche.

Le resine fenoliche hanno una cottura più lenta e necessitano di una temperatura più elevata e di catalizzatori più energici per la polimerizzazione, si utilizzano per le anime che richiedono elevata durezza o per anime molto sottili, ma presentano difficoltà di sterratura.

Le resine ureiche hanno caratteristiche opposte a quelle fenoliche: presentano una cottura più veloce, possono essere impiegate con temperature della cassa d'anima inferiori, e consentono l'uso di catalizzatori più blandi. In tal modo si ottengono anime con minori resistenze meccaniche a freddo e a caldo ma estremamente più facili da sterrare. Uno dei vantaggi principali di questo tipo di resina è il prezzo contenuto, infatti è spesso impiegata al solo scopo di abbassare il costo del legante.

Le resine furaniche hanno caratteristiche intermedie ai due tipi appena visti anche se tendono a conferire alle anime prodotte ottime resistenze meccaniche a freddo ed elevata velocità di polimerizzazione.

Tutte le miscele che si possono ottenere avranno caratteristiche che saranno sempre intermedie.

Per la formatura Hot-Box bisogna impiegare sabbia quarzifera priva di alcali, che riducono la vita di banco, lavata ed essiccata. Per 100 parti in peso di sabbia vanno aggiunte 1,4÷2,3 parti in peso di resina e 0,25÷0,45 parti in peso di indurente. L'aggiunta di additivi permette di controllare la fluidità e lo stoccaggio del materiale di formatura.

I principali vantaggi di questo processo sono l'elevata produttività e la precisione di formatura, che permette di ottenere anime con buone caratteristiche. Per contro, la richiesta di energia per il riscaldamento è elevata ed è possibile lo sviluppo di sostanze nocive.

1.3.2. Processo cold-box (formatura a freddo)

Alla fine degli anni '60, un gruppo di ricercatori della Ashland Chemical Company sviluppò un processo noto come Ashland Process o Cold-Box (Iuliano, 2007). Il procedimento consiste nella polimerizzazione a freddo di una miscela di sabbia quarzifera e legante organico bicomponente. La miscela è sparata nella cassa d'anima e fatta attraversare da un catalizzatore che agisce a temperatura ambiente.

Nel caso di cold-box poliuretano si utilizza un legante composto da due resine: resina fenolica benzileterica in solventi organici e poliisocianato in solvente. I due componenti, in rapporto 1:1 sono mescolati alla sabbia in una molazza discontinua e scaricati attraverso una tramoggia nella testa di sparo. Dopo l'iniezione in cassa d'anima avviene il gasaggio con un'ammina terziaria (DMEA, DMIA, TEA) e il lavaggio con aria che allontana il catalizzatore: quest'ultimo è un promotore di reazione ma non viene consumato. I tempi di gasaggio hanno un rapporto di $\frac{3}{4}$ di indurimento e $\frac{1}{4}$ di lavaggio (ASK-CHEMICALS, 2017; Foundry lexicon, 2017).

Il catalizzatore estratto dalla formatura durante il gasaggio e il successivo lavaggio non può essere scaricato nell'ambiente in quanto l'impatto sarebbe troppo forte.

Per ridurre le emissioni tutta l'aria utilizzata per il gasaggio e il lavaggio è raccolta ed inviata ad una torre d'abbattimento, in cui si utilizza una soluzione acquosa di acido forte in controcorrente: l'ammina è una base e reagisce con gli acidi formando dei sali non volatili che rimangono disciolti nella soluzione d'abbattimento.

Il contenuto di legante varia tra lo 0,9 e il 2%, secondo la finezza della sabbia (sabbie quarzifere, ma anche cromite e zirconio) e il tipo di fusione. Per le caratteristiche superficiali del getto sarebbe meglio utilizzare sabbia con una granulometria fine, però questo comporterebbe l'utilizzo di una quantità maggiore di resina per via della maggiore area superficiale totale dei grani, oltre che una maggiore difficoltà maggiore nello sfogo dei gas.

In particolare, la percentuale di alcali ed il contenuto di argilla devono essere il più bassi possibile: l'aumento dell'alcalinità riduce la vita di banco e l'argilla fa aumentare la superficie da rivestire, comportando una maggiore richiesta di legante. Inoltre la temperatura della sabbia non deve superare i 30 °C per mantenere una viscosità adeguata della resina e rendere possibile la miscelazione.

I principali vantaggi del processo sono il basso costo e il minore consumo di energia rispetto all'Hot-Box, l'elevata produttività dovuta all'elevata velocità di indurimento, buone resistenze meccaniche a freddo, l'ottima attitudine alla sterratura e l'ottenimento di superfici lisce. Il processo consente di produrre anime di grosse dimensioni, in quanto la reazione a freddo avviene in tutte le parti alla stessa velocità, mentre nei processi a caldo si possono avere delle rotture a cuore. Come svantaggio le anime formate a freddo presentano una limitata stabilità termica e rilasciano odore di ammina durante la formatura.

In Figura 2 è illustrato uno schema di confronto fra gli impianti di formatura hot-box e cold-box.

L'impianto per la formatura anime è composto da (schema in Figura 2):

- Miscelatore, in cui avviene la miscelazione della sabbia con le resine.
- Macchina spara anime.
- Circuito del catalizzatore.

- Piani di accoppiamento cassa anima e cilindri di movimentazione.
- Sistemi di aspirazione vapori.
- Sistemi di controllo parametri.

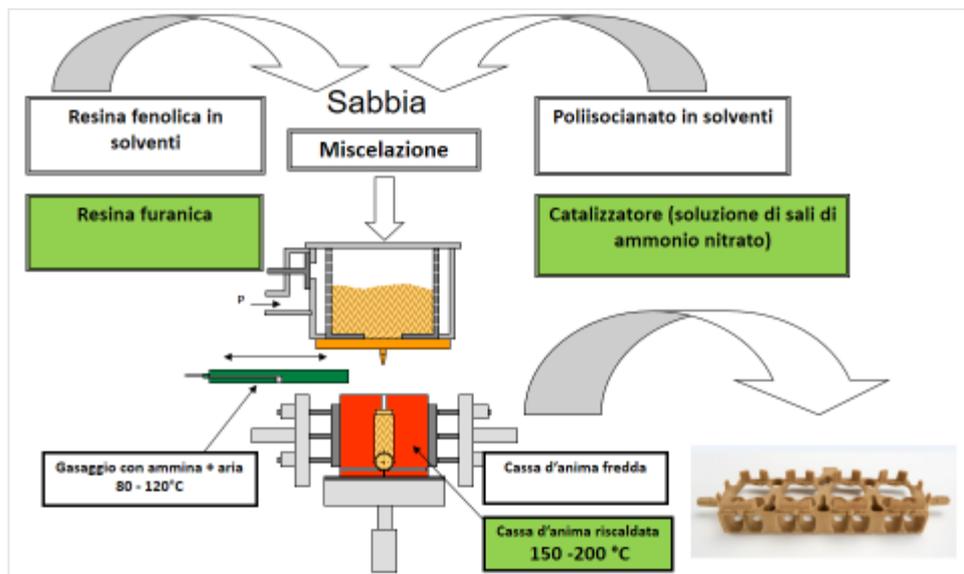


Figura 2 Confronto sistemi Hot-box e Cold-box. I riquadri bianchi si riferiscono al processo a freddo, quelli verdi al processo a caldo.

1.4. Sabbie

Le anime da fonderia più utilizzate presentano come componente principale la sabbia. In alcune fonderie si utilizzano anche delle anime di sali solubili in acqua, che nascono per migliorare la sterrabilità. Le anime in sabbia infatti sono difficilmente eliminabili quando si utilizzano elevate pressioni di colata mentre nel caso delle anime in sale, per la sterratura basta immergere il getto in acqua (Cast Metal Services). Lo studio delle anime di sali non sarà approfondito in questo contesto, in quanto in Teksid Aluminum vengono impiegate esclusivamente anime in sabbia.

Generalmente si utilizzano sabbie refrattarie che possono essere silicee, di zirconio, cromite, olivina, KerphaliteTM (sabbia naturale a base di andalusite), cerabeads® (sabbia sintetica di alluminosilicato) e per ottenere le forme e le proprietà desiderate si aggiunge un legante. La granulometria è un fattore fondamentale perché influenza fattori fisici quali la permeabilità ai gas, le qualità della superficie del getto e la distribuzione del legante.

Come già anticipato, per la fonderia d'alluminio la refrattarietà non ha eccessiva rilevanza, mentre la permeabilità è fondamentale. Il materiale costituente l'anima deve permettere il libero passaggio dei gas e dei vapori e le migliori condizioni si ottengono con la forma sferica dei grani e con una buona omogeneità dimensionale. Al diminuire della dimensione dei granuli si osserva un calo della permeabilità, ma allo stesso tempo una migliore distribuzione del legante, perché l'area superficiale disponibile per la formazione dei legami tra i singoli grani è più estesa. Anche la qualità del getto è migliore perché è minore la possibilità di penetrazione del metallo nell'anima.

Dunque, per quanto concerne le dimensioni dei granuli, la condizione migliore si otterrebbe con sabbia fine e bassa produzione di gas o vapore durante la colata. Tuttavia, anche il legante gioca un ruolo fondamentale. I leganti organici al momento della colata emettono prodotti di combustione e di cracking termico che possono variare sensibilmente, anche per lo stesso tipo di polimero, in funzione del tipo di getto, della temperatura di colata ed anche del tipo di sabbia usato in formatura (sabbia rigenerata o nuova, con la stessa granulometria).

I sistemi leganti inorganici sono costituiti da prodotti non soggetti a degrado termico in quanto non possono "bruciare", dunque è possibile utilizzare sabbie a granulometria fine.

Le sabbie in ingresso, prima di essere accettate e utilizzate per la produzione di anime, subiscono una serie di controlli:

- *Distribuzione granulometrica*: si esegue una vagliatura di un campione di sabbia su una serie di setacci normalizzati, si pesano le frazioni rimaste sui vari setacci e si rapportano a 100;
- La % dei fini (<0,125 mm) e delle polveri (<20mm);
- *Indice di finezza (IF)*: indica la dimensione media dei grani della sabbia analizzata. Dopo la setacciatura si pesa la quantità di sabbia rimasta su ogni setaccio e dalla seguente formula si ottiene l'IF:

$$IF = \frac{p_1 a_1 + p_2 a_2 + p_3 a_3 + \dots}{p_1 + p_2 + p_3 + \dots}$$

Nella quale IF è l'indice di finezza; p sono le percentuali sul totale trattenute dai singoli setacci; a sono fattori che dipendono dalla luce delle maglie e dal numero di maglie per cm^2 dei setacci;

- La *forma* del grano, effettuando un'analisi microscopica;
- *Permeabilità*: definita come volume d'aria (cm^3) che in un minuto, sotto la pressione di 1 cm di colonna d'acqua, passa attraverso 1 cm^2 di una provetta di spessore di 1 cm;
- La *perdita a calcinazione (P.A.C.)*, riscaldando il campione in una muffola e misurandone la variazione di peso;
- La *richiesta acida (ADV)*, che permette di valutare il grado di acidità del campione di sabbia, effettuando una titolazione goccia a goccia con NaOH 0,1N sino a raggiungere il valore di pH 5.

Infine, la sabbia può essere rigenerata tramite un processo termico e/o meccanico, in modo da liberare la superficie dei grani dal legante. Per quanto riguarda i leganti organici è sufficiente un trattamento termico di pirolisi, mentre i leganti inorganici necessitano anche di un trattamento meccanico, che permette di ottenere una sabbia perfettamente slegata. Questo aspetto sarà approfondito nei capitoli seguenti.

1.4.1. Sabbia silicea

Le sabbie silicee sono le più utilizzate grazie alla loro purezza chimica e alle proprietà termiche vantaggiose, inoltre sono compatibili con tutti i tipi di sistemi leganti di fonderia. La silice ha una densità di circa $2,2-2,4 \text{ g/cm}^3$ e un alto punto di fusione, superiore ai 1690°C . A pressione atmosferica la silice SiO_2 esiste in tre forme cristalline, stabili nei seguenti intervalli di temperatura:



Nel caso della fonderia di alluminio, non si raggiungono temperature così elevate da permettere la trasformazione da quarzo a tridimite, per cui ci si soffermerà sul quarzo.

La fase stabile a bassa temperatura viene indicata come "β-quarzo". A 573°C si ha la trasformazione: $\beta \rightarrow \alpha$ quarzo, che è reversibile ed avviene precisamente alla T indicata. Ciò comporta un'espansione di volume maggiore del 4%, che può causare la rottura delle anime e difetti di fusione come venature e code di topo. L'espansione della sabbia di silice viene confrontata in Figura 3 a quella di altre sabbie comuni. Tuttavia, tale espansione può essere compensata dall'impiego di sistemi di leganti complessi e additivi.

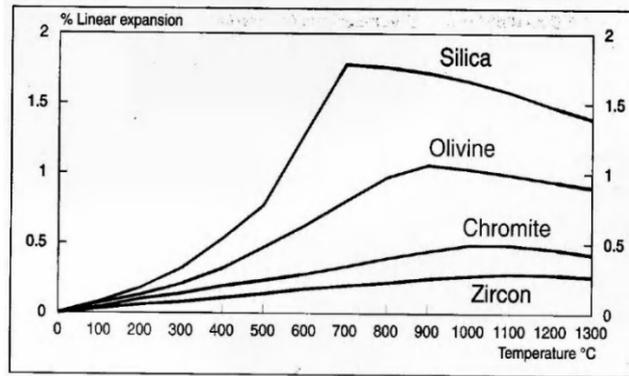


Figura 3 Espansione termica lineare delle comuni sabbie di fonderia

L'impiego di agenti che migliorano la scorrevolezza della sabbia, quali calcio, sodio, potassio e ferro ed i loro ossidi, a causa della loro natura alcalina, possono abbassare drasticamente la temperatura di fusione. A titolo esemplificativo per una sabbia di silice al 99,8% si osserva un calo da 1700°C a meno di 1200°C. Inoltre, le sabbie silicee hanno carattere acido, ma la presenza delle impurità sopracitate oltre a FeO-TiO₂, magnetite (Fe₃O₄) e l'olivina, ne elevano il pH, rendendo inutilizzabili alcuni sistemi leganti. I furani catalizzati con acido non induriscono mentre gli uretani fenolici reagiscono e induriscono istantaneamente (Cast Metal Services). Inoltre, come tutte le sabbie, presentano bassa conducibilità termica e un coefficiente di espansione termica variabile a seconda della dimensione dei grani e delle impurità.

Tali sabbie possono essere naturali o sintetiche, ma dal momento che quelle naturali presentano residui e impurezze, nell'industria fusoria si utilizzano unicamente sabbie artificiali appositamente trattate.

Per quanto riguarda il fattore di forma, sebbene ad una minore dimensione dei granuli corrisponda una migliore distribuzione del legante, è altresì noto che un'area superficiale minore condurrà ad un minore impiego di legante, con una conseguente riduzione dell'impatto economico che si riflette sulla competitività e sulla redditività di una fonderia. Si impiegano formule e tavole per il calcolo della sfericità. Se si immagina di avere sfere perfette, con la giusta vibrazione i granuli sferici perfetti di sabbia si compatterebbero il più possibile dando una permeabilità teorica di zero, quindi il gas sviluppato in colata non passerebbe.

Da questa teoria si sono stabilite la forma e la distribuzione della sabbia. La sabbia è raramente rotonda e sferica e per definirne la forma si utilizzano i seguenti termini riportati in Figura 4: ben arrotondati, arrotondati, sub-arrotondati, sub-angolari, angolari e molto angolari, passando così da un alto ad un basso fattore di sfericità.

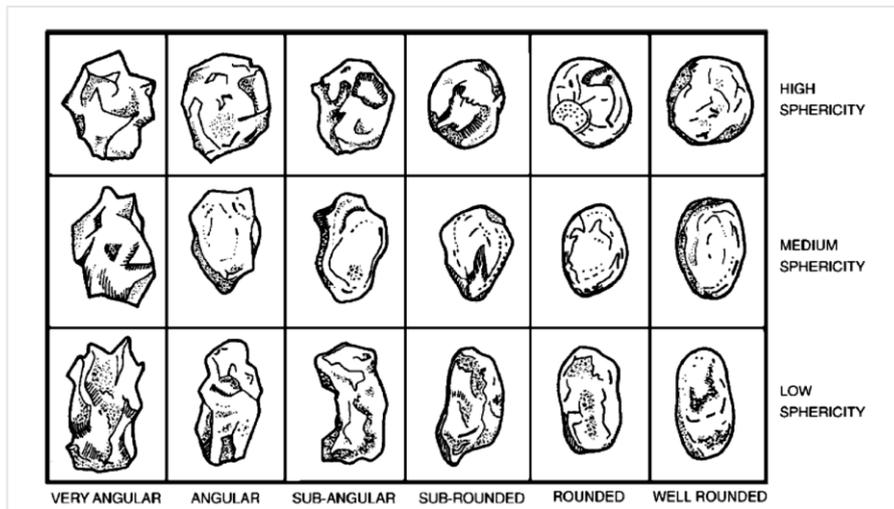


Figura 4 Classificazione delle forme dei grani (Cast Metal Services)

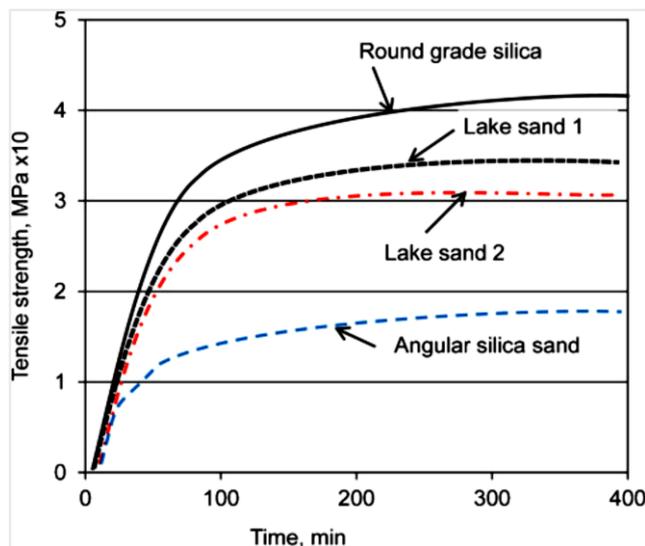


Figura 5 Effetto del tipo di sabbia sulla resistenza a trazione di anime inorganiche

Idealmente, per raggiungere il miglior compromesso tra compattazione e permeabilità i granuli di sabbia dovrebbero essere distribuiti su quattro dimensioni di setaccio, in una distribuzione a campana tipo gaussiana.

Per quanto riguarda la resistenza meccanica, la forma è di fondamentale importanza, come si vede in Figura 5: la miscela di sabbia utilizzata dovrebbe contenere circa il 60% di sabbia sferica e circa il 40% di sabbia angolare (Czerwinski, Mir, & Kasprzak, 2015).

1.4.2. Altre sabbie

Nell'ambito delle anime da fonderia si utilizzano anche altri tipi di sabbia come: cromite, zirconio, olivina, silicato di alluminio (Turkeli).

La cromite è un minerale costituito da un ossido di spinello di ferro e cromo ($FeCr_2O_4$) ed un elevato contenuto in Cr_2O_3 , in genere superiore al 37%. Ha una temperatura di fusione intorno a $2180^\circ C$ e una densità di $4,3-4,5 g/cm^3$. Presenta un grano generalmente angoloso, è altamente refrattaria e chimicamente inerte. Ha buona stabilità termica e grande

conducibilità, motivo per il quale è utilizzata principalmente per getti di ghisa o acciaio, ricchi di punti caldi o di peso elevato. Tuttavia spesso contiene impurità idrate che possono causare difetti nei getti (soffiature). Presenta AFS tra 50 e 80.

La sabbia di zirconio, è composta per oltre il 90% di silicato di zirconio $ZrSiO_4$ ($T_f 2550^\circ C$; densità di $4,4-4,7 \text{ g/cm}^3$). Presenta una bassa espansione termica, elevata conducibilità termica e bassa reattività con il metallo. Presenta un grano generalmente arrotondato che ha il vantaggio di richiedere una minore quantità di legante.

L'olivina è un silicato di magnesio, naturale, anidro e privo di silice libera. A differenza di quella silicea, la sabbia di olivina è basica. La temperatura di fusione è di circa $1400^\circ C$. La sabbia di olivina ha un coefficiente di dilatazione più basso della sabbia silicea e una curva di dilatazione termica pressoché lineare e continua: questo è un vantaggio in quanto previene la formazione di difetti come code di topo e sacconi. Ha una densità di $3,0 \text{ g/cm}^3$ e un'elevata conducibilità termica, tale da ridurre l'impiego di raffreddatori. Presenta un grano angoloso e un AFS 60-180.

Di seguito la Tabella 1, che riassume le proprietà delle sabbie descritte.

Tabella 1 Proprietà delle sabbie silicee e non silicee (Turkeli)

Property	Silica	Zircon	Chromite	Olivine
AFS grain size no.	60	102	74	65
Grain shape	rounded	rounded	angular	angular
Specific gravity	2.65	4.66	4.52	3.3
Bulk density (kg/m^3) (lb/ft^3)	1490	2770	2670	1700
	93	173	167	106
Thermal expansion 20–1200°C	1.9%	0.45%	0.6%	1.1%
Application	general	refractoriness chill	resistance to penetration chill	Mn steel

Il silicato di alluminio (Al_2SiO_5) è presente in tre forme comuni: kyanite, sillimanite e andalusite, che ad elevate temperature formano mullite e silice. I granelli sono altamente angolari. Questi materiali hanno elevata refrattarietà, bassa espansione termica e elevata resistenza agli shock termici. Sono ampiamente utilizzati per la microfusione, spesso in combinazione con la sabbia di zirconio.

1.5. Leganti

Ciò che garantisce una resistenza meccanica appropriata alle anime in sabbia è il legante.

I leganti delle sabbie di formatura possono essere di origine:

- *organica*:
- *resine sintetiche* (fenoliche, ureiche, furaniche);
- *inorganica*:
- *leganti sintetici* (silicato di sodio e potassio, cemento, gesso);

- *leganti naturali* (bentoniti).

Il meccanismo di base per un legante è l'indurimento, che avviene a seguito della miscelazione. A seconda del tipo di legante esistono diversi processi di formatura.

Le caratteristiche chimico/fisiche principali che i sistemi leganti devono possedere sono le seguenti (Mingardi, 2016):

- Elevata velocità di polimerizzazione;
- Possibilità di poter regolare la velocità di reazione;
- Elevate resistenze meccaniche a freddo;
- Basso sviluppo di gas in colata;
- Elevata stabilità termica;
- Buona sterrabilità dopo colata;
- Basso impatto ambientale in formatura;
- Basso impatto ambientale in colata;
- Possibilità di rigenero meccanico e/o termico della sabbia;
- Basso costo.

1.5.1. *Leganti organici*

In generale i leganti organici sono i più diffusi, in quanto permettono una rapida produzione delle forme e una veloce e facile sterratura grazie alla combustione e al cracking termico del polimero. Si distinguono in due diversi sistemi (Iuliano, 2007):

- Autoindurente, in cui la resina è miscelata con un indurente liquido. La velocità di indurimento è controllabile, in modo da permettere la lavorazione della miscela per ottenere la forma voluta.
- Indurimento mediante gasaggio o trattamento termico. Nel primo caso la miscela è gasata con un catalizzatore gassoso, dopo essere stata inserita nella cassa d'anima; nel secondo caso si introduce nella miscela un catalizzatore che si attiva al riscaldamento.

Per i vari sistemi di formatura chimica si definiscono i seguenti termini tecnici:

- vita di banco o tempo di lavoro: tempo durante il quale è consentito miscelare, trasportare e compattare la sabbia senza danneggiare le caratteristiche finali;
- tempo di sformatura: periodo che intercorre tra lo scarico della miscela in cassa d'anima e la sformatura dell'anima. È inversamente proporzionale al contenuto di catalizzatore, che a sua volta comporta una diminuzione del tempo di lavoro. Nell'hot box si può bilanciare il tutto aumentando la temperatura della miscela, che ha un effetto catalitico più moderato;
- tempo di massima resistenza: tempo necessario a raggiungere le massime caratteristiche meccaniche dell'agglomerato, a partire dalla miscelazione.

1.5.2. *Resine Fenoliche*

Sono i leganti chimici più utilizzati, sia con meccanismo autoindurente che per gasaggio e a caldo. Si ottengono dalla condensazione del fenolo con la formaldeide, secondo lo schema riportato in Figura 6. In funzione del tipo di catalizzatore, della temperatura di reazione e del

rapporto molare tra fenolo e formaldeide si ottengono diversi tipi di resina fenolica. Le tipologie di resina fenolica che trovano impiego in fonderia sono principalmente tre: *resoli*, *novolacche* e *benzileteriche* (Iuliano, 2007; Mingardi, 2016).

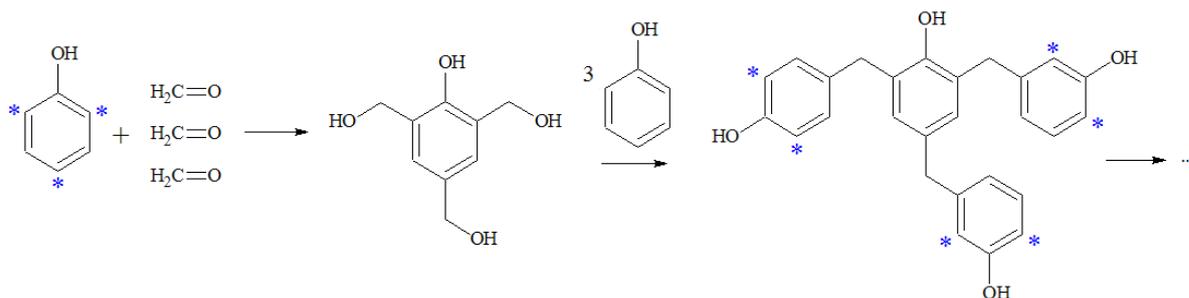


Figura 6 Schema della reazione di condensazione tra fenolo e formaldeide, l'asterisco indica le posizioni reattive

I *resoli* fenolici sono prodotti di condensazione avente rapporti molari fenolo/formaldeide da 1:2 a 1:3. Sono prodotte in condizioni fortemente basiche. Sono resine liquide termoindurenti solubili in alcool e parzialmente in acqua. Possono essere polimerizzate allo stadio finale di bakelite mediante un catalizzatore acido a temperatura ambiente o riscaldate ad elevata temperatura mantenendole in ambiente basico. I resoli vengono impiegati sia nel processo Hot-box che nel Cold-box (anche per il meccanismo autoindurente, con acido solfonico).

Le *novolacche* sono resine condensate in ambiente fortemente acido con rapporti fenolo/formaldeide prossimi a 1:0.8. La reazione di condensazione è molto veloce ma, a causa del basso rapporto molare tra fenolo e formaldeide (difetto di formaldeide), la reazione produce un polimero solido termoplastico con punti di fusione tra gli 80 °C e i 120 °C. Se invece si aggiunge un apporto di formaldeide (esammina) ad elevata temperatura (>150°C) si ottiene resite, polimero termoindurente ad elevata stabilità termica. Si utilizzano principalmente per il processo di formatura a guscio, che prevede la formatura di anime cave, svuotando il “guscio” della miscela non indurita. Utilizzando minor materiale il costo si abbassa e si migliora la sterrabilità.

Le resine fenoliche di tipo *benzileterico* sono resine condensate in presenza di catalizzatori metallorganici (piombo, rame, nichel, cobalto, zinco, ecc.), con rapporti fenolo/formaldeide prossimi a 1:1 quindi simili a quelli delle novolacche. La reazione di condensazione è molto lenta ed avviene solo ad elevata temperatura. Le resine fenoliche di tipo benzileterico sono impiegate esclusivamente nei sistemi poliuretanic cold-box, dove polimerizzano in presenza di un secondo componente, l'isocianato, attraverso una reazione di addizione, senza formazione di sotto prodotti. Come catalizzatore si utilizza un'ammina gassosa, come ad esempio la TEA e la DMEA (trietilammina, dimetiletilammina).

In formatura il sistema fenolico presenta emissioni di fenolo, formaldeide e di eventuali additivi (in genere possono essere alcoli quali l'etilico e isopropilico, che ne aumentano la vita di banco impedendo la polimerizzazione). Per questo motivo bisogna utilizzare resine fenoliche che abbiano bassi contenuti di monomeri liberi: tenori di fenolo libero inferiori al 3,5 % e di formaldeide libera inferiore allo 0,5%.

In colata le resine fenoliche presentano elevate emissioni di anidride solforica in quanto richiedono l'utilizzo di catalizzatori acidi forti, con tenori di zolfo elevati.

I vantaggi principali del sistema fenolico sono: la lunga vita di banco, il basso costo e la stabilità termica durante la colata, dovuta alla presenza di numerosi anelli aromatici. Si utilizzano quindi per getti pesanti e ad elevato spessore.

La resistenza meccanica delle anime fenoliche non è molto alta, con una sabbia da 55 AFS di granulometria ed un dosaggio di un 1.0 % di resina si arriva nelle 24 ore ad avere $240 \div 260 \text{ N/cm}^2$ (Mingardi, 2016).

La sabbia agglomerata con resine fenoliche presenta dei problemi per quanto riguarda la rigenerazione meccanica, in quanto non si ottiene il distacco della resina dalla sabbia. Inoltre, richiedendo un elevato quantitativo di resina in formatura, la P.A.C. della sabbia supera i limiti imposti sulla sabbia rigenerata e l'utilizzo di acidi forti comporta una maggiore acidità residua nella sabbia rigenerata, compromettendone la lavorabilità.

1.5.3. Resine furaniche

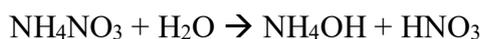
Le resine furaniche sono ottenute dalla condensazione dell'alcol furfurilico con la formaldeide. La polimerizzazione avviene esclusivamente in ambiente fortemente acido o con catalizzatori a base di acidi e apporto di calore. Solitamente si utilizza acido solfonico come catalizzatore. La reazione di condensazione avviene con rapporti alcool furfurilico/formaldeide compresi tra 5:1 e 2:1 ed il prodotto che si ottiene è una resina a bassa viscosità ed elevata stabilità allo stoccaggio.

I principali vantaggi di questo sistema sono: elevate resistenze meccaniche a freddo, tempi di sformatura favorevoli, elevata rigidità dell'agglomerato, buona sterrabilità, basso odore in formatura, utilizzo di acidi meno forti di quelli usati per le resine fenoliche e quindi buona rigenerazione meccanica (Mingardi, 2016; Iuliano, 2007). Il tempo di sformatura è molto favorevole grazie all'elevata reattività del sistema furanico, che però comporta una vita di banco ridotta delle sabbie rigenerate e calde, quindi si utilizza per getti di dimensioni medio/piccole.

Come catalizzatore per l'hot-box si utilizzano dei sali ammoniaci di acidi forti, come il solfato di ammonio, l'ammonio nitrato, etc. Di seguito è riportato l'esempio dell'ammonio nitrato (Mingardi, 2016). Il suo comportamento acido deriva da questo equilibrio:



Sotto ponendo la soluzione del sale ad un riscaldamento si sposta l'equilibrio verso la formazione dell'acido nitrico:



Ciò accade perché l'ammoniaca (NH_3), essendo un gas, abbandona facilmente il sistema di reazione, soprattutto se la temperatura è elevata ($200 \div 250 \text{ }^\circ\text{C}$). L'acido nitrico che rimane in soluzione è il vero catalizzatore della polimerizzazione che così può procedere in tempi molto brevi. La miscela che contiene la soluzione del sale ammonico deve essere conservata a temperatura ambiente e in un recipiente chiuso, per evitare l'abbattimento della vita di banco. Nel periodo estivo si aggiungono additivi basici che bloccano la polimerizzazione: questi raggiungono la temperatura di ebollizione e vengono allontanati dalla miscela quando entrano in contatto con la cassa d'anima calda.

In formatura il sistema furanico presenta emissioni di alcol furfurilico e limitatamente di formaldeide, quindi bisogna utilizzare resine furaniche che abbiano bassi contenuti di monomeri residui della formaldeide.

In colata si hanno di nuovo emissioni di anidride solforica in quanto i catalizzatori acidi contengono zolfo.

Il polimero della resina furanica presenta elevata rigidità, quindi durante il rigenero meccanico la resina si rompe e si stacca facilmente dalla sabbia. Inoltre, rispetto al sistema fenolico, si possono utilizzare un dosaggio inferiore di resina e acidi più blandi: si ottiene una minore P.A.C. e acidità residua della sabbia rigenerata meccanicamente.

1.5.4. Resine ureiche

Le resine ureiche sono ottenute dalla condensazione dell'urea con la formaldeide. La polimerizzazione avviene in ambiente acido o con catalizzatori a base di acidi generalmente organici e apporto di calore. La reazione di condensazione avviene con rapporti formaldeide/urea compresi tra 2:1 e 4:1. Il prodotto che si ottiene è una resina liquida solubile in acqua e più o meno viscosa in funzione del rapporto molare utilizzato. Spesso sono utilizzate in una miscela di leganti per abbassarne il costo.

1.6. Problematiche

Ogni sistema legante presenta un proprio impatto ambientale in formatura, dovuto principalmente alla presenza di monomeri liberi (formaldeide, fenolo etc.) che non hanno reagito e ad eventuali solventi o additivi.

In genere i polimeri hanno bassa tossicità e limitato odore grazie all'elevata dimensione delle molecole, che ne limita il passaggio allo stato di vapore.

Le resine poliuretatiche fenoliche contengono fenolo libero e solventi organici impiegati per la diluizione, a causa dell'elevata viscosità della resina. La parte isocianica utilizza l'MDI (metildifenilisocianato), inodore, quindi l'odore è provocato esclusivamente dal solvente della resina fenolica. I solventi comuni contengono idrocarburi policiclici aromatici e alifatici, esteri degli acidi carbossilici polari, plastificanti, esteri di acidi grassi e silicati organici.

Negli ultimi tempi si è tentato di limitare le emissioni di sostanze odorose o Benzene-Toluene-Xilene (BTX) che vengono rilasciate dai solventi. Questi ultimi sono stati in molti casi vietati, perché potenziali emettitori di BTX. Tuttavia, a questo proposito, si deve considerare che la stragrande maggioranza degli emettitori BTX sono formati da resine fenolo-formaldeide e isocianato che costituiscono quasi il 70% di una miscela cold-box. La creazione di sostanze BTX è quindi inevitabile a causa della struttura chimica di base del sistema, indipendentemente dalla formula del solvente. Inoltre, le alte temperature e l'effetto riducente di un getto di ghisa, ad esempio, possono causare la ricombinazione di sostanze organiche apparentemente innocue in derivati del benzene. (Foundry planet, 2017; Foundry lexicon, 2017)

Una misura efficace a beneficio dell'ecologia e dell'efficienza economica è l'aumento dell'efficienza del sistema legante, attraverso l'incremento di reattività, insieme a una riduzione della quantità.

Attraverso nuovi tipi di processo nella sintesi delle resine e combinazioni di solventi particolarmente adattate, è possibile progettare alcuni leganti che hanno un'efficienza notevolmente superiore a quella dei sistemi standard. Le proprietà meccaniche delle anime prodotte con questi sistemi sono paragonabili a quelle dei prodotti standard, nonostante la riduzione della quantità di legante (fino al 25%). In definitiva, l'aumento della reattività porta ad un notevole incremento di forza immediata, che però diventa un fatto limitante durante la formatura.

I leganti organici presentano dei limiti anche in fase di colata, in quanto sono soggetti ancora ad evaporazione dei solventi, alla combustione e al cracking termico. Si ha quindi lo sviluppo di gas e fumi che devono essere aspirati e abbattuti. Lo sviluppo di gas e la scarsa stabilità alle alte temperature, oltre al problema ambientale, hanno come conseguenza lo sviluppo di difetti nei getti, come porosità, soffiature, deformazioni geometriche. Inoltre dopo un certo numero di colate è necessaria la pulizia manuale della conchiglia, a causa del deposito di catramina sulla sua superficie, che se non rimossa impedisce il corretto posizionamento delle anime.

Capitolo 2

2.1. Anime inorganiche

Le fonderie sono costantemente in contatto con nuove sfide in termini di requisiti di progettazione e con le sempre più severe norme ambientali e di sicurezza (UNI EN 13725:2004) (Direttiva 2010/75/UE del Parlamento europeo). Particolarmente problematiche nell'ambito della produzione delle anime da fonderia sono la combustione e il cracking termico dei leganti in fase di colata, che comportano un abbattimento delle caratteristiche meccaniche e lo sviluppo di gas, possibili sorgenti di porosità e soffiature all'interno del getto.

Le emissioni di sostanze pericolose, odori e fumi non si limitano alla fase di colata, ma riguardano anche il processo di formatura. Sebbene siano stati intrapresi grandi sforzi e notevoli miglioramenti nel processo complessivo, l'attenzione si è ugualmente spostata sull'utilizzo di sistemi leganti alternativi, in primis i leganti inorganici.

I leganti inorganici utilizzano come solvente esclusivamente acqua, mentre la matrice legante consiste di una miscela di gruppi silicati, fosfati e borati, in percentuali differenti a seconda delle proprietà che si vogliono ottenere.

In Figura 7 è mostrato l'impiego dei chilogrammi di legante inorganico nel mondo: si osserva che l'Europa ne è il principale utilizzatore.

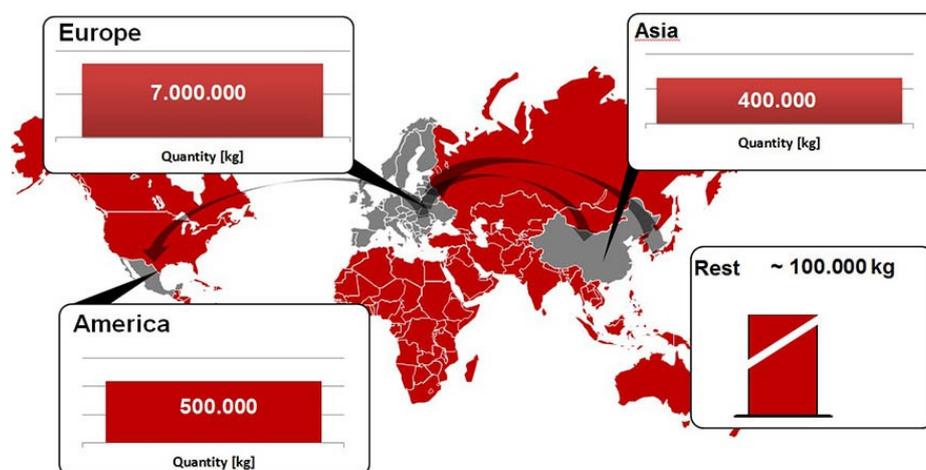


Figura 7 Leganti inorganici nel mondo (Foundry planet, 2017)

Le anime inorganiche sono ampiamente utilizzate in Germania, nelle fonderie per il settore automotive. In particolare, grazie all'utilizzo dei leganti organici, nel 2010 lo stabilimento BMW di Landshut è diventata la prima fonderia al mondo a "zero emissioni" (BMW Group), in quanto non si creano prodotti di combustione durante la formatura e la colata (fumi, BTX, BTEX, ammine, odori).

In termini di volumi totali, i leganti inorganici rappresentano attualmente una proporzione relativamente piccola nel panorama dei leganti usati in tutto il mondo, ma il loro utilizzo nelle fonderie è aumentato negli ultimi anni, come mostrato in Figura 8.

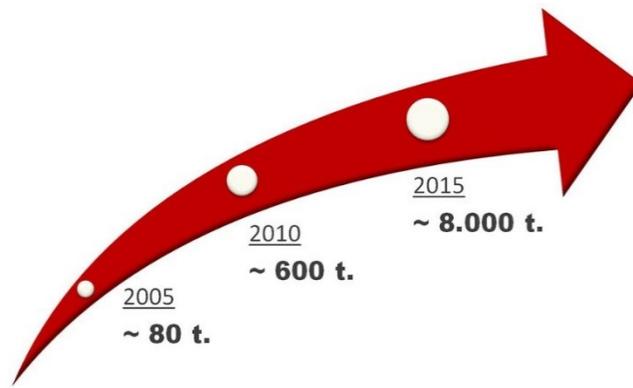


Figura 8 Vendite di leganti organici negli anni (Foundry planet, 2017)

Le due principali aziende produttrici sono tedesche: ASK Chemicals, produttrice del legante INOTEC e Hüttenes-Albertus, produttrice del legante CORDIS. Entrambe utilizzano come legante una soluzione acquosa di silicati di sodio modificati: probabilmente la maggiore differenza è data dall'additivo utilizzato, la cui composizione non è specificata.

Nei seguenti paragrafi saranno descritti in maniera più approfondita il legante, gli additivi e il processo di formatura. Infine saranno illustrati i principali vantaggi e problematiche del sistema inorganico.

2.2. Legante: silicato di sodio

Il silicato di sodio si ottiene fondendo ad alta temperatura, oltre i 1300°C, sabbia silicea ad elevata purezza e carbonato di sodio (o di potassio), secondo la seguente reazione (Iuliano, 2007):



Il prodotto fuso è raffreddato e ridotto in scaglie, che appaiono leggermente colorate di verde e blu, a causa delle impurezze (prevalentemente ossidi di ferro) contenute nel silicato di sodio in percentuale minore dell'1%. Questo prodotto viene chiamato *vetro solubile* o *water glass*. Si trova in commercio in forma liquida, ottenuta sciogliendo il silicato di sodio in autoclave con vapore a 2-3 bar; più elevato è il contenuto di silice, più difficile è la solubilizzazione. A volte i due processi sono integrati e il silicato di sodio esce in soluzione acquosa.

La Figura 9 mostra uno schema della produzione dei silicati (Gill, 2003).

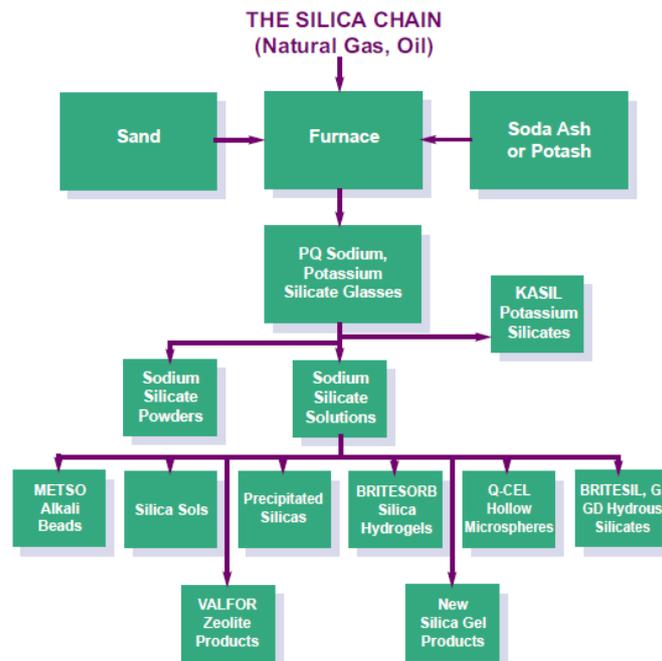


Figura 9 Schema della produzione dei silicati

Il silicato di sodio viene comunemente classificato secondo due grandezze principali: il *modulo*, cioè il rapporto in peso tra silice e soda, e la *concentrazione*, tuttavia in fonderia si indica anche la *viscosità*.

I silicati possono prendere parte a quattro diverse reazioni chimiche, in base a come sono stati modificati (Iuliano, 2007; Rabbit, 2001; Gill, 2003):

- **Idratazione/disidratazione:** l'idratazione è definita come l'aggiunta di acqua (ad esempio a prodotti in polvere) mentre la disidratazione è la rimozione di acqua da prodotti liquidi. Solo i silicati contenenti meno SiO_2 della proporzione $1\text{Na}_2\text{O}:4\text{SiO}_2$ possono essere disciolti in acqua. Solitamente si utilizzano soluzioni con modulo compreso fra 2 e 3 e una percentuale di acqua del 50% circa. I silicati di sodio solubili di valore commerciale includono gli ortosilicati (Na_4SiO_4), i metasilicati (Na_2SiO_3), i disilicati ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) e altri silicati ($\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9$).

- **Reazione con ioni metallici:** la silice solubile reagisce con tutti gli ioni metallici per formare il corrispondente silicato insolubile e non reattivo, stabile a lungo termine (ad esempio Ca, Mn, Mg, Cd, Fe, Pb, Zn, Ni, Cr, Cu).
- **Precipitazione/gelazione:** in questo tipo di reazione le soluzioni liquide di silicati sono destabilizzate, in quanto il pH della soluzione è portato al di sotto di 10,7 aggiungendo un acido. Il sistema polimerizza o gela come monomeri di silice legati per formare lunghe catene di unità ripetitive di SiO₂. Il risultato è un colloide o un gel, in base alla concentrazione.
- **Modifica della carica superficiale:** questo fenomeno avviene solo con la silice disciolta, che ha carica anionica 2. La silice può donare la sua carica ad altri materiali dispersi e caricarli negativamente. Se tutti i solidi hanno carica negativa, si respingeranno, quindi i silicati hanno degli effetti disperdenti e deflocculanti.

Alcune delle reazioni indicate possono essere usate per l'agglomerazione.

La quantità di legante necessaria, come già discusso nel capitolo introduttivo, dipende dall'area superficiale delle particelle, dalla percentuale di umidità, dal metodo di indurimento e dalla composizione chimica e generalmente è richiesto l'1-4% di legante. I silicati rivestono la superficie delle particelle e le legano per disidratazione o gelazione. I legami formati per disidratazione sono vetrosi e resistenti e possono essere disciolti in acqua, salvo post-trattamento a temperature maggiori di 250°C. I legami formati per gelazione invece sono più deboli, ma meno sensibili all'acqua: ciò è dovuto al fatto che i prodotti alcalini solubili vengono neutralizzati.

Il silicato di sodio ha un ottimo comportamento ambientale: non ha odore e durante la fase di formatura e colata le emissioni sono minime. Per contro, il fatto di non bruciare durante la colata comporta difficoltà di distaffatura e sterratura, per cui vengono aggiunti degli additivi, o in soluzione o in fase di miscelazione.

Per scegliere il tipo di silicato da usare per l'agglomerazione, bisogna considerarne il modulo, che determina la solubilità, la viscosità, il pH ed altre proprietà mostrate in Figura 10, Figura 11, Figura 12, Tabella 2 (Jelínek, Polzin, & Škuta, 2004).

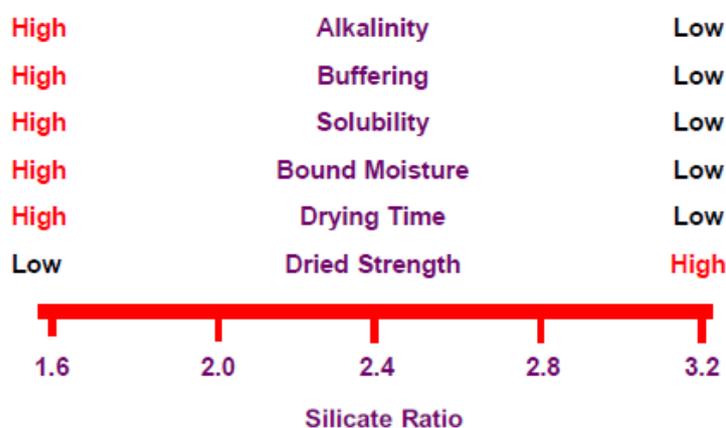


Figura 10 Proprietà dipendenti dal modulo

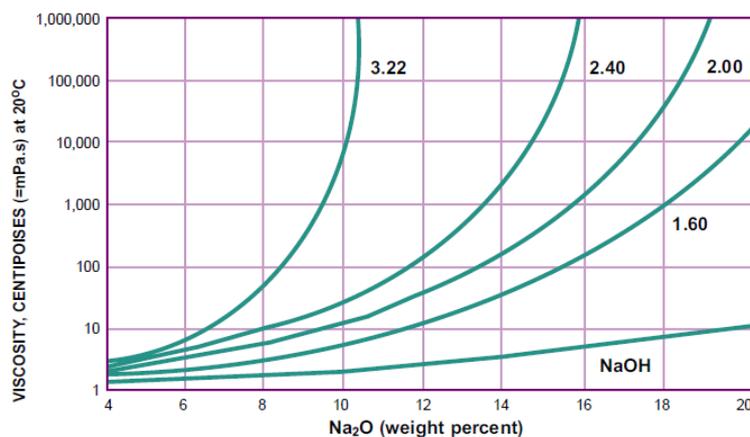


Figura 11 Viscosità del silicato di sodio in soluzione al variare del modulo

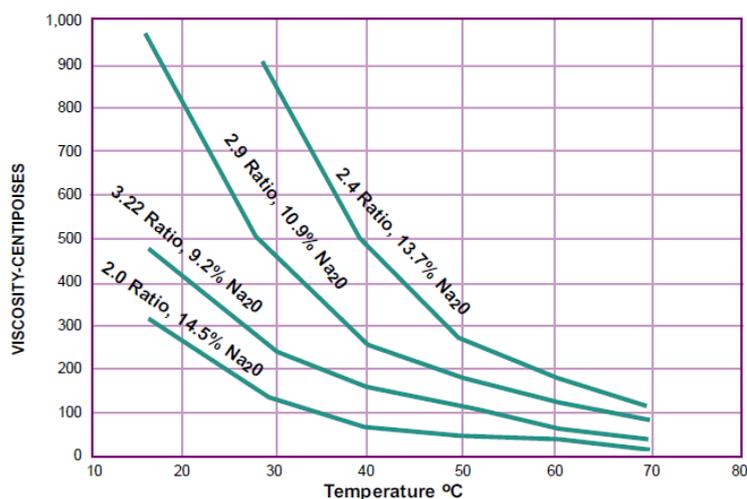


Figura 12 Viscosità del silicato di sodio in funzione di temperatura e modulo

Tabella 2 pH al variare del modulo

Silicate Designation	SiO ₂ /Na ₂ O	pH
N [®]	3.22	11.3
K [®]	2.88	11.5
RU [®]	2.40	12.0
D [®]	2.00	12.7

2.3. Processi di indurimento chimico

In questo paragrafo saranno descritti brevemente i diversi processi di indurimento chimico delle anime inorganiche, anche se attualmente si preferisce la disidratazione fisica tramite Hot-box.

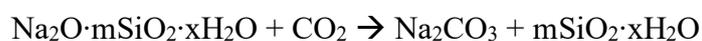
L'indurimento delle forme può avvenire mediante trattamento con anidride carbonica (formatura al CO₂) o aggiunta di indurenti quali polveri di ferrosilicio (procedimento Nishiyama) o di silicato bicalcico (procedimento presentato dai russi Liass e Borsuk) durante la miscelazione. I procedimenti elencati sono stati introdotti in Europa intorno al 1950, ma nel tempo hanno trovato scarso impiego nelle fonderie (Iuliano, 2007).

Il principio alla base del processo di indurimento chimico è il seguente: il silicato di sodio si dissolve in prodotti alcalini quando il pH supera il valore di 10,5. Se in soluzione si inserisce

un acido che abbassa il pH, gli ioni silicato reagiscono con ioni idrogeno per formare acido silicico che polimerizza in silice. Il peso molecolare aumenta se il pH scende al di sotto di 10,9, mentre tra 10,9 e 13,6 i dimeri sono stabili. (Rabbit, 2001)

2.3.1. *Formatura al CO₂*

La miscela omogenea di sabbia silicea e silicato di sodio (con modulo tra 2,1 e 2,5) viene compattata in cassa d'anima e poi attraversata da un flusso di CO₂ gassosa. La principale reazione chimica che si verifica è (Iuliano, 2007):



La reazione comporta sia la formazione di carbonato sodico che la formazione di un gel di silice che, legando i granuli della sabbia, conferisce all'insieme elevate coesione e rigidità per consentire l'immediata sformatura, maneggiamento e trasporto di anime complesse e sottili. Per ottenere il miglior risultato bisogna garantire una reazione uniforme in tutte le sezioni dell'anima. Il consumo di CO₂ è compreso tra l'1,5 e il 3% in peso della sabbia, ma si possono inserire degli additivi quali resine sintetiche nella miscela, per accelerare la reazione, favorendo inoltre la sterratura e la compattazione della terra. Ciò comporta un abbassamento della permeabilità della forma e quindi la riduzione della tendenza ad assorbire acqua.

Si aggiunge anche dell'ossido di ferro e del caolino che limitano la deformazione a caldo delle anime.

Per evitare un indurimento anticipato, la miscela non deve essere a contatto con l'aria dell'ambiente, ma contenuta in recipienti chiusi: questa operazione consente di ottenere una vita di banco di diversi giorni.

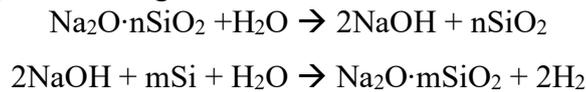
I vantaggi principali di questo processo sono la precisione elevata, l'uniformità dimensionale, la riciclabilità della sabbia fino al 50% ed il basso costo. La qualità delle superfici dei getti è buona se si evitano le penetrazioni di metallo con la verniciatura delle anime: si utilizzano delle vernici a base acqua, a cui si aggiunge una percentuale di legante per migliorare la resistenza superficiale.

2.3.2. *Altri processi*

Oltre all'indurimento chimico con CO₂, esistono altre tecniche di formatura chimica che hanno avuto minore successo tra cui: processo con cemento, processo con silicato bicalcico e processo con ferro-silicio.

- Processo con cemento: il cemento Portland può essere utilizzato come legante inorganico (Rabbit, 2001), ma per ottenere una buona combinazione di resistenza, permeabilità e fluidità si effettua una miscela con il silicato di sodio.
- Processo con silicato bicalcico: il silicato bicalcico associato al silicato di sodio è un ottimo indurente. La reazione non causa nessuna variazione di temperatura e la sua velocità dipende dalla taglia dei silicati (non minore di 200 mesh) e dalla temperatura della sabbia (Rabbit, 2001).
La miscela è preparata con 2-3% di silicato bicalcico, 5% di silicato di sodio (con modulo tra 2,3 e 2,8), sabbia e additivi.
- Processo con ferro-silicio: in questo processo si ottiene l'indurimento delle anime grazie alla reazione esotermica tra silicato di sodio e polvere di ferro-silicio, in rapporto ponderale 2,25 : 1 (Rabbit, 2001). Durante la reazione si forma della schiuma, con liberazione di idrogeno e vapore e la temperatura si innalza

rapidamente, raggiungendo le condizioni di ebollizione a 90°C circa. Le reazioni che hanno luogo sono le seguenti:



La reazione continua finché sono presenti silicio e acqua, fino a formare una schiuma dura. La miscela è preparata con sabbia essiccata, 2% di polvere di ferro-silicio, 5% di silicato di sodio.

2.4. Processi di indurimento fisico

I processi di disidratazione fisica delle anime con legante inorganico (Hot-Box e microonde) garantiscono un miglioramento della resistenza meccanica del 60-100% rispetto ai processi chimici descritti in precedenza.

In questi processi il legante è trasformato in un film vetroso che lega i granuli. La reazione che avviene può essere semplificata come rappresentato in Figura 13.

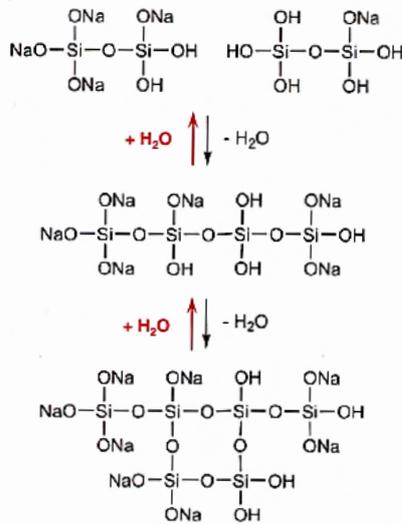


Figura 13 Policondensazione per disidratazione (ASK-CHEMICALS, 2017)

In base alla tecnologia utilizzata, la velocità di reazione è differente e conseguentemente ciò può influenzare la resistenza dei legami che si creano.

I processi di indurimento fisico sono caratterizzati dalla bassa concentrazione di legante, tempi brevi (es. il tempo ciclo dell'Hot-Box è tra i 20-70 s a 210°C), e dalla parziale reversibilità della disidratazione, che garantisce una facile sterratura, ad esempio in acqua con spontaneo assorbimento.

L'assorbimento comporta però problemi nello stoccaggio in ambienti con elevata umidità relativa, per cui si usano degli additivi, come i prodotti di riduzione dei monosaccaridi e gli organosilani, che aumentano la stabilità a lungo termine delle anime (96h) anche con l'81% di umidità relativa dell'aria, nonché la resistenza a flessione fino al 25% (ASK-CHEMICALS, 2017; Muller, Deters, & Oberleiter, 2015).

Un fattore importante è il contenuto di acqua e la sua distribuzione nel sistema legante. I silicati di sodio sono dei sistemi colloidali a carattere micellare, per cui le molecole di acqua contenute non sono equivalenti, ma possiamo distinguerne tre tipi, a cui sono associate

differenti quantità di energia necessarie all'allontanamento: acqua *libera*, *debolmente legata* e *strettamente legata* (Jelínek, Polzin, & Škuta, 2004).

Le prime due vengono liberate facilmente durante il riscaldamento sopra i 100°C; in particolare l'acqua debolmente legata forma dei gusci di solvente nello strato di diffusione degli ioni idrati Na⁺. L'acqua strettamente legata invece si trova nello strato adsorbito delle micelle e può essere considerata completamente slegata solo dopo la cottura a 900°C. Poiché gli ioni debolmente legati di Na(OH)₂ si trovano nello strato di diffusione delle micelle, ci si aspetta che il contenuto di acqua sia funzione della concentrazione di ioni Na⁺ e quindi del modulo dei silicati di sodio, come mostrato in Tabella 3. Il contenuto di acqua libera in soluzione aumenta al diminuire del contenuto di ioni Na⁺ (al crescere del modulo).

Tabella 3 Contenuto e distribuzione di acqua per silicati di diversi moduli (Jelínek, Polzin, & Škuta, 2004)

Silicate modulus (%SiO ₂ / %Na ₂ O)× 1,032	Free and loosely bound water (1) [%]	Tightly bound water (2)		Total water content determined by TG (1+2) [%]	Loss in weight of sodium silicate		Δ [%] (900-200°C)
		[°C]	[%]		drying (200°C)	annealing (900°C)	
					[%]	[%]	
3,35	47,82	127,3	3,12	50,94	61,74	63,70	1,96
2,85	47,17	125,9	2,96	50,13	61,05	63,26	2,21
2,67	43,83	122,3	3,58	50,77	60,72	62,84	2,12
		129,2	3,36				
2,39	42,63	120,1	6,03	48,66	60,11	62,16	2,05
1,97	40,94	124,7	5,52	46,46	58,67	60,38	1,71

La distribuzione dell'acqua è determinata attraverso analisi DTA e TG, tecniche che però non sono in grado di distinguere tra acqua debolmente legata e acqua libera.

Per quanto riguarda il tipo di legante utilizzato, è possibile notare una dipendenza della resistenza a flessione (MPa) dal modulo del silicato e dalla quantità di legante, come riportato in Figura 14.

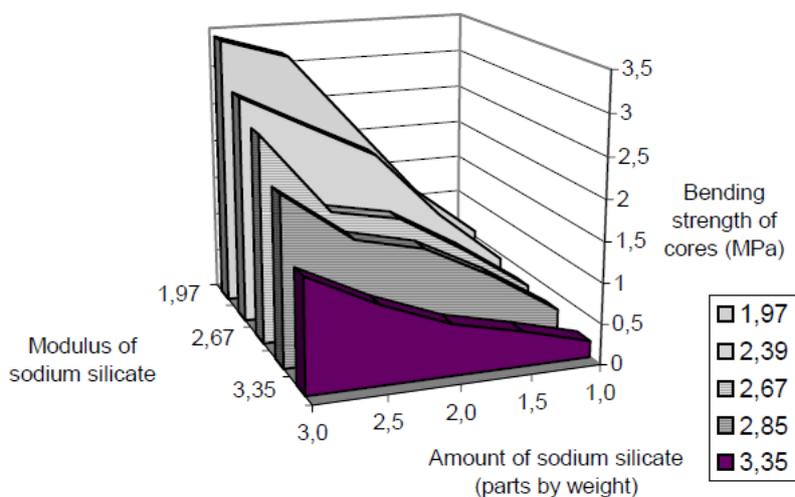


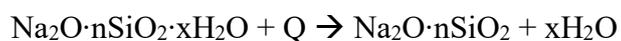
Figura 14 Influenza del modulo e della quantità di legante nella miscela sulla resistenza a flessione delle anime (processo Hot-Box, 70 sec - 210°C) (Jelínek, Polzin, & Škuta, 2004)

Dalla Figura 14 si nota che la resistenza a flessione aumenta al diminuire del modulo. Questo fenomeno, tenendo conto del fatto che il modulo influenza la taglia delle particelle colloidali e la struttura dei silicati, può essere spiegato come segue:

- Il gel di acido silicico è formato da particelle molto piccole in combinazione con altre più grandi, in modo da raggiungere il massimo numero di coordinazione delle micelle;
- Il grado di policondensazione scende con l'aumento del numero di particelle piccole;
- Bassa tensione residua nel gel;
- Assenza di prodotti di reazione (Na_2CO_3 o CH_3COONa);
- Diminuzione del contenuto di acqua libera;
- Contenuto di acqua legata dopo disidratazione ($>200^\circ\text{C}$) intorno al 2%.

2.4.1. Indurimento fisico tradizionale (Hot-box)

Durante la disidratazione del vetro solubile nel processo di riscaldamento per convezione, la reazione di indurimento, che consiste nel cambiamento delle proprietà reologiche del legante durante la transizione da viscoelastico a stato vetroso, è descritta dalla seguente formula (Stachowicz, Granat, D. Nowak, & Haimann, 2010):



Dove n, x sono coefficienti stechiometrici.

L'effetto finale è la formazione di uno strato di silicato di sodio vetroso, che crea dei ponti leganti tra i grani di sabbia, visibili in Figura 15.

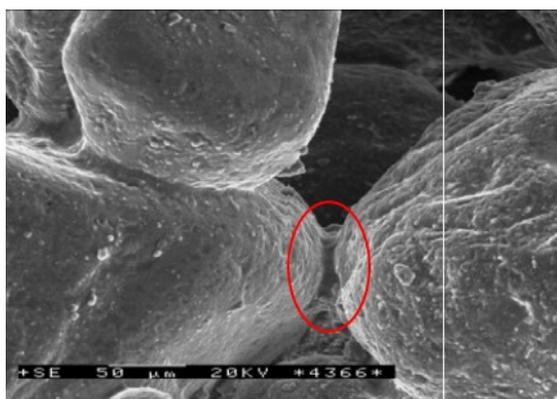


Figura 15 Ponte legante tra grani di sabbia, dopo riscaldamento tradizionale (microscopia SEM) (Stachowicz, Granat, D. Nowak, & Haimann, 2010)

2.4.2. Indurimento fisico al microonde

Il processo di indurimento al microonde è molto efficace, in particolare per due motivi: i dipoli delle molecole d'acqua oscillano in tutto il volume dell'anima e la disidratazione avviene dall'interno verso l'esterno. Il risultato che si ottiene è il raggiungimento di resistenze elevate accompagnate da alta velocità di indurimento. Ad esempio, utilizzando il 2% in peso di legante di silicati modificati, l'indurimento avviene in un ciclo di 20-30 secondi (Jelínek, Polzin, & Škuta, 2004).

Il problema principale per l'esecuzione del processo è il materiale della cassa d'anima, che deve essere trasparente alle microonde (teflon, vetro, calcestruzzo speciale, etc). Il teflon è il materiale più utilizzato, ma ha una bassa resistenza all'usura, motivo per cui si preferisce effettuare dei processi combinati che non necessitano di casse d'anima specifiche.

Uno schema dei possibili processi tecnologici è osservabile in Figura 16.

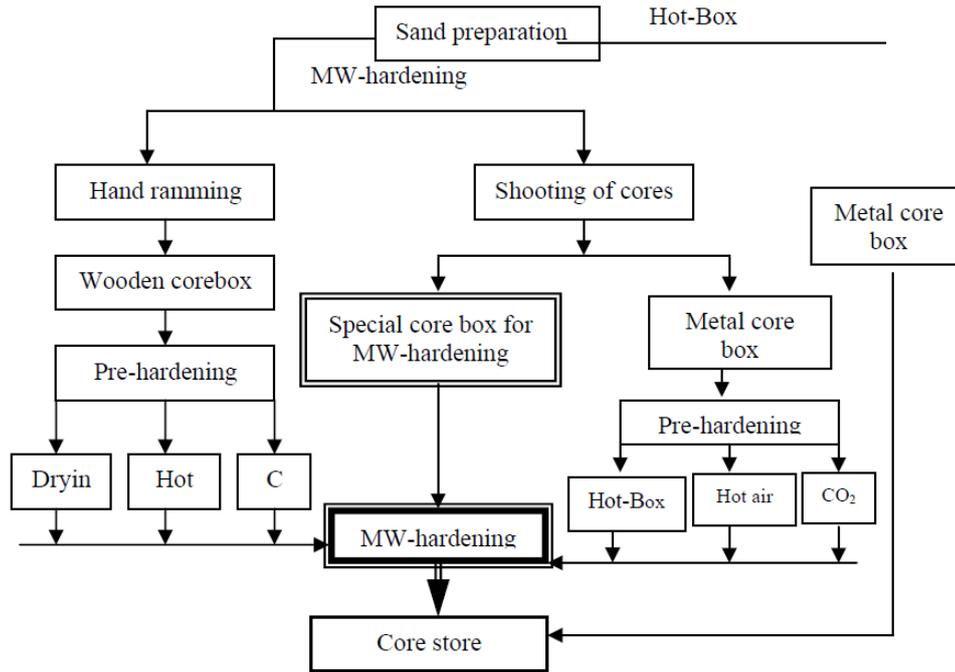


Figura 16 Possibili processi in combinazione con il microonde (Jelínek, Polzin, & Škuta, 2004)

La miscela da indurire è costituita da sabbia e legante (e additivo). Spesso in letteratura si omette l'influenza dell'aria che riempie i pori presenti, ma nel caso del riscaldamento con microonde, la miscela deve essere considerata come trifasica. La porosità determina il parametro di permeabilità, che è fondamentale nell'eliminazione dei gas che si sviluppano durante la colata, ma anche durante il processo di indurimento con microonde.

Il fenomeno del riscaldamento al microonde di un mezzo dielettrico è chiamato *asciugatura dielettrica*. L'effetto principale consiste nel riscaldamento volumico a causa dell'oscillazione a frequenze elevate dei dipoli delle molecole d'acqua. La permeabilità consente di rilasciare all'esterno dell'anima il vapore formatosi durante il riscaldamento.

L'asciugatura dielettrica procede in maniera simile all'Hot-box, le differenze principali sono la velocità di processo e la qualità finale dei ponti leganti (M., Granat, & Nowak, 2011). In Figura 17 si possono vedere i ponti vetrosi tra i grani dopo indurimento al microonde.

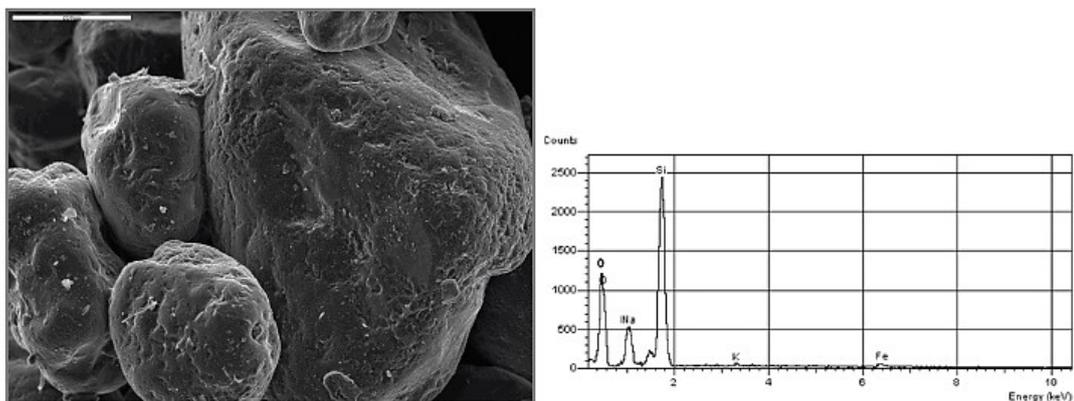


Figura 17 Ponti leganti di silicato di sodio vetroso osservati al SEM e analisi dello strato di silicato di sodio. (M., Granat, & Nowak, 2011)

La qualità dei ponti formati da silicato di sodio nel processo di indurimento può essere valutata con misure di resistenza a flessione. Il risultato migliore si ottiene dopo asciugatura

dielettrica, come si può osservare dal confronto fra processi in Figura 18. La differenza osservata si può spiegare analizzando il meccanismo di indurimento illustrato schematicamente in Figura 19 e le micrografie di Figura 20.

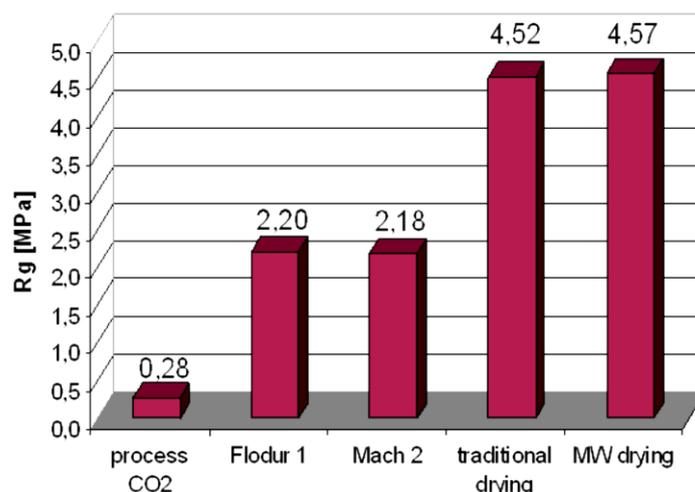


Figura 18 Confronto della resistenza a flessione ottenuta con diversi processi: CO2, esteri liquidi, riscaldamento tradizionale e microonde (M., Granat, & Nowak, 2011)

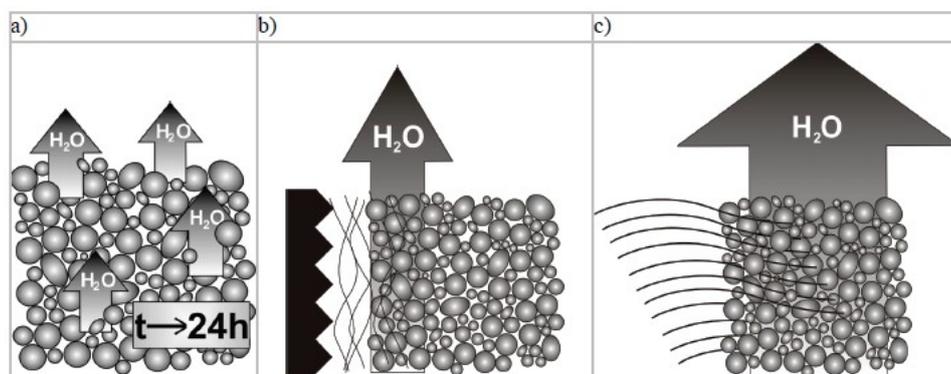


Figura 19 Schema del meccanismo di indurimento: a) processo chimico, b) processo hot box, c) asciugatura dielettrica (M., Granat, & Nowak, 2011)

L'indurimento chimico (con esteri) consente di ottenere parametri meccanici soddisfacenti, ma il tempo richiesto per rimuovere completamente l'acqua dal legante può raggiungere le 24 ore.

Il ponte di Figura 20a-b mostra numerose cricche e porzioni esfoliate, che riducono la resistenza meccanica complessiva dell'anima. Le cricche osservate non sono solo superficiali ma penetranti, a causa delle basse forze di adesione che si ottengono nel processo con CO2. Ciò facilita la rigenerazione della sabbia usata, ma per ottenere delle resistenze meccaniche adeguate bisogna usare una maggiore quantità di legante.

Il processo Hot-Box, in base alla conducibilità termica della miscela, è un processo di rimozione graduale dell'acqua da strati di materiali che vengono riscaldati progressivamente (Figure 20c-d). A causa delle perdite di energia durante il riscaldamento, legate all'efficienza dell'impianto e al modo di trasmissione del calore (convezione, conduzione o combinati) è un processo che richiede grandi quantità di tempo ed energia.

Nel processo con microonde (Figure 20e-f), le onde elettromagnetiche penetrano nella miscela e ne incrementano la temperatura simultaneamente nell'intero volume. I dipoli delle molecole d'acqua contenuta nel legante sono messi in rotazione. Per effetto delle forze di attrito con le molecole vicine, infatti, questo movimento genera calore determinando un

rapido riscaldamento che intensifica il processo di formazione dei ponti leganti di silicato di sodio vetroso.

I materiali refrattari sono trasparenti alle microonde, quindi, immaginando di avere un'anima in essiccazione nella cavità di un forno a microonde, le onde elettromagnetiche "vedono" solo le molecole di acqua, che costituiscono il carico effettivo del forno. Quando l'asciugatura della miscela procede, il contenuto di acqua diminuisce e per tempi di cottura eccessivamente prolungati c'è il rischio di raggiungere la condizione di assenza di carico. (National Research Council, 1994). Ciò comporta la presenza di campi elettromagnetici elevati all'interno della cavità, con lo sviluppo di archi distruttivi.

È dunque importante tenere conto di misure cautelative (ad esempio rilevatori di archi), che permettano l'arresto automatico del macchinario in caso di condizioni operative non sicure.

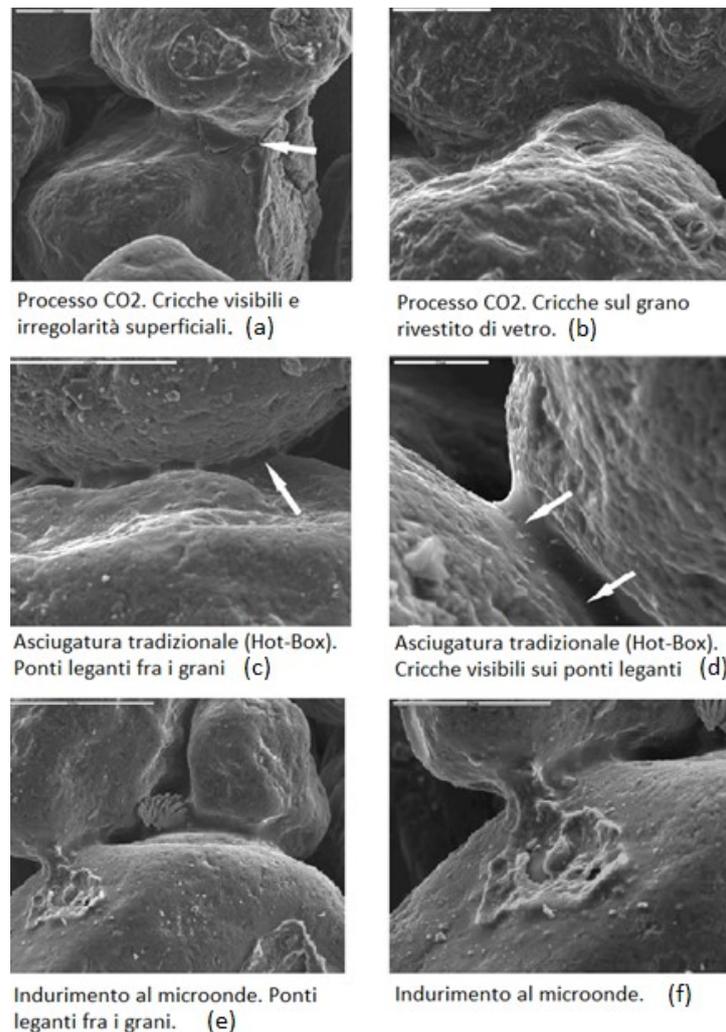


Figura 20 Micrografie SEM dei ponti leganti ottenuti con i diversi processi di indurimento. (M., Granat, & Nowak, 2011)

Tornando al processo hot-box (Figura 20c e Figura 20d), in cui sono mostrati i ponti creati dopo disidratazione tradizionale, si osserva come lo strato di legante sia più liscio e regolare rispetto a quello ottenuto con l'indurimento chimico, in quanto con il riscaldamento lento la viscosità del legante diminuisce e si ottengono una distribuzione e uno spessore più omogeneo del film finale indurito. Si osserva qualche irregolarità, che può causare una resistenza inferiore rispetto al metodo di indurimento con microonde.

Anche la superficie dei ponti leganti con processo microonde risulta liscia; inoltre è priva di difetti, grazie alla migliore bagnabilità del quarzo alle elevate temperature e alla velocità di formazione del film indurito.

2.5. Additivi

Come illustrato nel Paragrafo 2.4, l'indurimento fisico del legante inorganico è parzialmente reversibile. Ciò significa che attraverso la reidratazione avviene la distruzione dei ponti leganti. Il sistema può essere stabilizzato utilizzando degli additivi, in modo da prevenire questo fenomeno. Ci sono di diversi tipi di additivo, di natura organica o inorganica; alcuni esempi sono elencati in Tabella 4. Le migliori o peggiori proprietà dei leganti inorganici delle diverse aziende produttrici dipendono principalmente dall'additivo, per cui informazioni precise a riguardo non vengono fornite.

Tabella 4 Esempi di additivi (Gill, 2003)

TABLE 2. EXAMPLES OF SETTING AGENTS FOR USE WITH SILICATES	
Inorganic Salts	
gypsum	CaSO ₄
Ca(OH) ₂	CaCl ₂
CaCO ₃	Mg(OH) ₂
NaH ₂ BO ₃	Na ₂ CO ₃
KHSO ₄	Al ₂ (SO ₄) ₃
Inorganic/Mineral Acids	
H ₂ SO ₄	HCl
H ₃ PO ₄	HNO ₃
Inorganic Oxides	
ZnO	MgO
CaO	
Stabilizers	
Portland cement	Slag cement
Fly ash	Clays
Organic Acids	
Acetic	Formic
CO ₂	
Organic/Aliphatic Esters or Amides	
Formamide	Acetates/Acetins
Glyoxal	Dibasic esters
Organic Carbonates & Alcohols	
Ethylene Glycol	Propylene Glycol
Other	
Molasses	Starch
Dextrin	Glucose
Silanes	Sodium silicofluoride

In Figura 21 è possibile osservare l'influenza dell'additivo sulla resistenza media a flessione e la vita di banco in ambiente umido (100%UR). La reversibilità della disidratazione in assenza di additivo, si riflette in un rapido deterioramento della resistenza a flessione delle anime immagazzinate. Si può esprimere la perdita di resistenza relativa durante lo stoccaggio con una semplice relazione, che tiene conto della resistenza alla flessione dopo 2 ore (σ_{2h}) e dopo 96 ore di stoccaggio (σ_{96h}) (Jelínek, Polzin, & Škuta, 2004):

$$S(96) = [(\sigma_{2h} - \sigma_{96h})/\sigma_{2h}] \cdot 100 (\%)$$

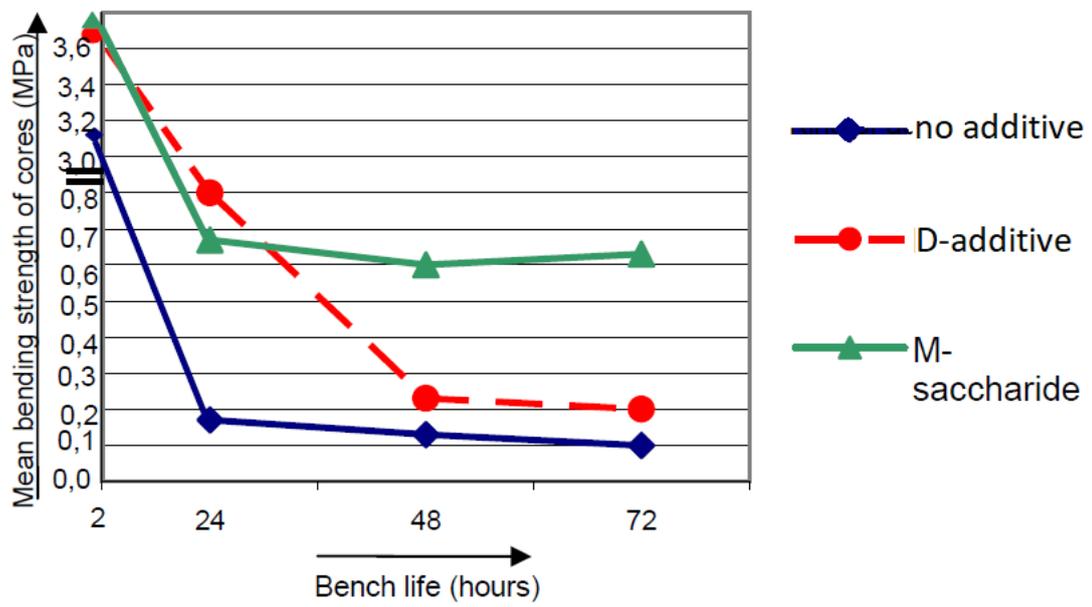


Figura 21 Influenza dell'additivo sulla resistenza a flessione e vita di banco delle anime, al 100% UR (Jelínek, Polzin, & Škuta, 2004)

2.6. Superfici dei getti e stabilità termica

L'elevata qualità superficiale richiesta ai getti è elevata, ed è un parametro da considerare quando si parla di anime. I leganti organici presentano degli effetti positivi a riguardo, in quanto lo strato di antracite superficiale forma una barriera protettiva tra il metallo e l'anima. Inoltre, il cuscinetto di gas che contrasta la pressione metallostatica impedisce la penetrazione del metallo tra i grani di sabbia. Lo stesso non può accadere con le anime inorganiche, in quanto non ci sono prodotti di combustione e il volume di gas che si genera (acqua e aria) è molto più piccolo rispetto al precedente.

Di conseguenza con le anime di tipo inorganico è necessario adottare un altro tipo di approccio, osservabile in Figura 22. Si utilizzano degli additivi che riducono la bagnabilità dell'anima in sabbia da parte del metallo, aumentando al contempo il grado di compattazione, rendendo più difficile la penetrazione superficiale.



Figura 22 Meccanismo di azione dell'additivo per ottimizzare la qualità superficiale del getto (Muller, Deters, & Oberleiter, 2015)

2.7. Emissioni

Oltre al problema della riduzione di emissioni nocive durante la fabbricazione di getti, risolta attraverso l'utilizzo di acqua come solvente, le fonderie devono far fronte anche alle emissioni di odori.

Per simulare il comportamento delle anime ottenute con processi differenti dopo la colata, è stato sviluppato un metodo di prova pratico per misurare le emissioni di odori nell'ambito di un progetto di ricerca finanziato dall'UE in collaborazione con l'Institute for Foundry Practice (IFG) (Huettenes – Albertus Chemische Werke Duesseldorf).

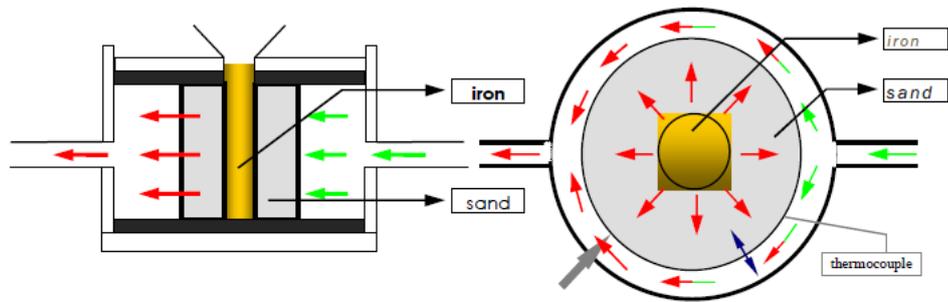
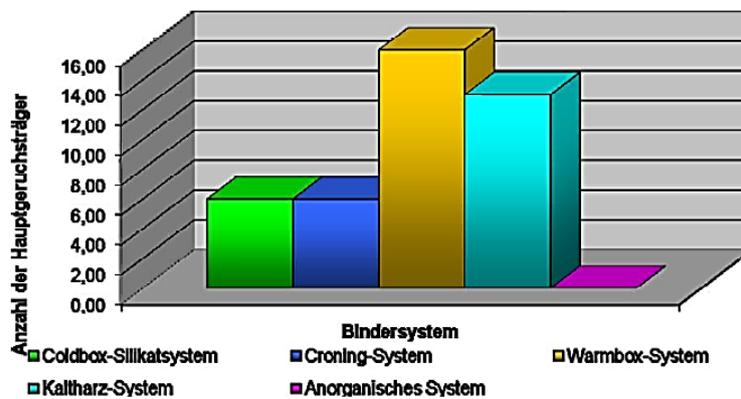


Figura 23 Test di emissione odori (Huettenes – Albertus Chemische Werke Duesseldorf)

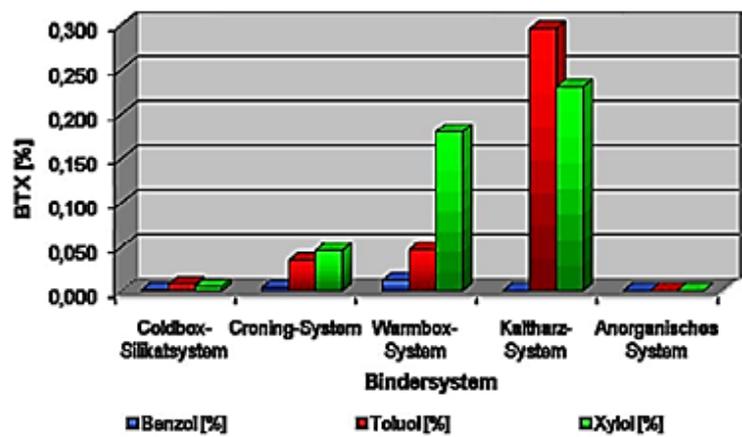
In questa configurazione, mostrata in Figura 23, l'anima realizzata con l'agente legante da testare presenta un foro centrale in cui è versato il metallo. Il tutto è inserito in un contenitore chiuso ermeticamente, da cui si sviluppa un canale attraverso il quale viene condotto un flusso di gas. Questo serve a trattenere le particelle di gas che fuoriescono dall'anima e a condurle ad una stazione di campionamento (es. olfattometria). Il potenziale odore e la sua espansione nel tempo sono espressi in GE / m³ (unità di odore per m³ di aria estratta). In Figura 24 è mostrato un confronto fra le quantità dei principali odori generati dai diversi sistemi leganti: il sistema inorganico riesce ad abbattere completamente l'emissione di odori, mentre il Warmbox, che utilizza resine fenoliche, presenta il comportamento peggiore.



	Methylacrylate [%]	Naphthalene [%]	2,6-Xyleol [%]	o-Cresol [%]	p-Cresol [%]	3-Methyl-1H-Indanol [%]
Coldbox silicate system	0.031	1.108	0.541	4.050	0.073	1.230
Croning system	0.016	0.071	3.250	17.490	0.944	0.765
Warmbox system	0.250	0.141	1.310	2.290	0.301	0.364
Cold resin system	0.545	0.088	0.218	1.050	0.643	1.100
Inorganic system	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

Figura 24 Quantità di odori originati da diversi sistemi leganti (Huettenes – Albertus Chemische Werke Duesseldorf)

Altro oggetto di particolare importanza è la misura delle emissioni BTX, che vengono rilasciate nell'atmosfera a causa della loro elevata pressione di vapore. Si utilizza lo stesso sistema descritto in precedenza che raccoglie i vapori in un solvente, ad esempio alcol metilico, e determina i valori di BTX attraverso gas cromatografia. In Figura 25 si osserva il comportamento di diversi sistemi leganti riguardo alle emissioni di BTX: di nuovo il legante inorganico le abbatte completamente, mentre in questo caso il sistema peggiore è il Cold-box.



	Benzene [%]	Toluene [%]	Xylene [%]
Coldbox silicate system	0.001	0.008	0.005
Croning system	0.004	0.035	0.046
Warmbox system	0.013	0.047	0.180
Cold resin system	0.00	0.296	0.2
Inorganic system	0.0	0.0	0.0

Figura 25 Emissioni BTX derivanti da diversi sistemi leganti

2.8. Vantaggi e problematiche

Riassumendo quanto descritto in precedenza, l'utilizzo di leganti inorganici mostra numerosi risvolti positivi:

- Maggiore attenzione nei confronti dell'ambiente, per l'assenza di prodotti di combustione e cracking termico;
- Riduzione delle porosità da gas all'interno dei getti, grazie alla minore quantità di gas emessi;
- Ottima qualità superficiale dei getti, al pari di quelle prodotte con processi organici, e talvolta anche meglio (ASK-CHEMICALS, 2017);
- Riduzione dei costi per la purificazione dell'aria;
- Riduzione dei costi per la manutenzione/sostituzione degli utensili, in quanto non si formano residui carboniosi;
- Miglioramento delle condizioni di lavoro, grazie all'assenza di odori durante i processi di formatura e di colata.

Ovviamente il sistema presenta anche delle problematiche importanti: per la loro stessa natura, le anime inorganiche tendono ad assumere l'umidità dall'aria, a causa delle loro proprietà idrofile. Questo materiale tende a cercare l'equilibrio con l'umidità ambientale relativa e/o la temperatura ambiente. Ciò significa che, in caso di elevate umidità e temperatura, la polimerizzazione è parzialmente reversibile: le anime possono perdere la loro resistenza meccanica e durante la colata emettere grandi quantità di vapore acqueo.

Umidità e temperatura sono due parametri da non considerare separatamente: come si può vedere dal grafico di Figura 26 (Mingardi, 2016), a parità di UR % dell'ambiente le basse temperature favoriscono dei tempi di stoccaggio più lunghi.

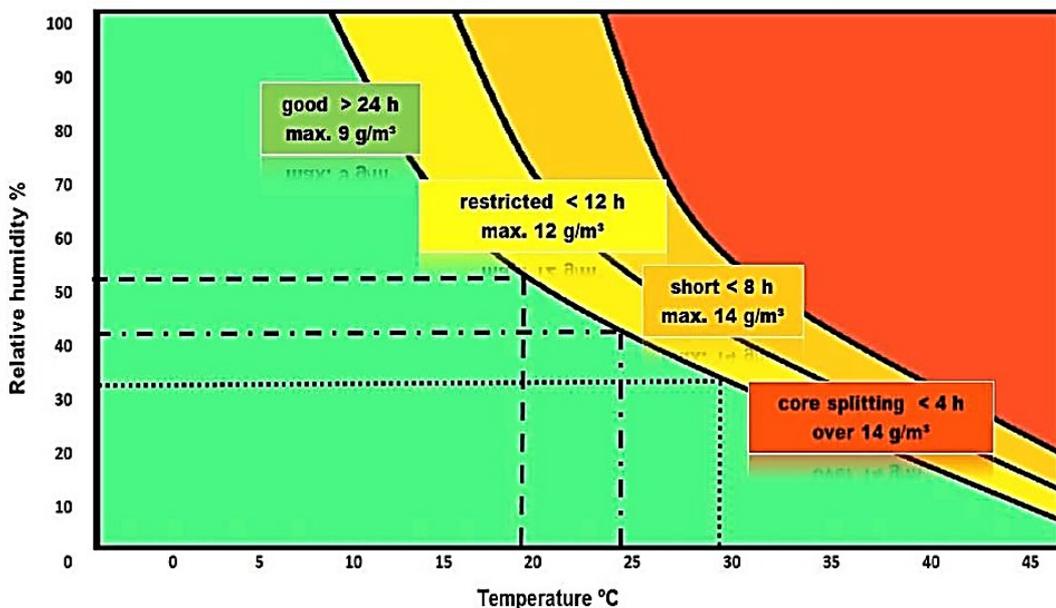


Figura 26 Tempo di stoccaggio al variare della temperatura e dell'umidità (Mingardi, 2016)

Una soluzione può essere lo stoccaggio in camere climatizzate, con umidità regolata tra il 30 e il 50%.

In sintesi, si possono elencare delle possibili soluzioni, tuttavia, il controllo dell'ambiente non è sempre garantito:

- Aria condizionata in tutta la fonderia;
- Aree di magazzino separate e climatizzate;
- Monitoraggio delle aree critiche;

- Processo di produzione adattato alle condizioni climatiche;
- Memoria minima del magazzino utilizzando la produzione di linea;
- Ottimizzazione dei sistemi di leganti;
- Controllo dello spessore del “guscio esterno”.

Oltre alla selezione di leganti e additivi, esistono ulteriori parametri che possono essere utilizzati per influenzare la stabilità di stoccaggio delle anime. Un fattore importante è, ad esempio, lo spessore dello strato esterno cotto: quanto più è grosso il guscio, più stabile diventa l'anima all'interno del magazzino. La formazione del guscio, che svolge un ruolo importante nel determinare la sua resistenza finale, può essere specificamente controllata attraverso la temperatura e il tempo di residenza nella cassa d'anima. Anche la scelta della sabbia ha un impatto sulla stabilità della conservazione, in quanto un grano troppo fine è indice di una maggiore superficie specifica, che facilita l'assorbimento di acqua.

Capitolo 3

3.1. Rigenerazione

La rigenerazione della sabbia è un processo fondamentale, sia dal punto di vista ambientale, perché si limitano le problematiche relative allo smaltimento, che dal punto di vista economico, in quanto permette di abbattere la frequenza di rifornimento di sabbia nuova.

I processi di rigenerazione possono essere classificati in due grandi classi: la rigenerazione primaria e la rigenerazione secondaria. Per completezza è necessario aggiungere anche l'auto-rigenerazione, importante nei processi che utilizzano leganti organici nelle fonderie di ghisa e acciaio, dove le anime sono soggette ad un notevole carico termico.

La rigenerazione primaria consiste nella rottura delle anime fino ad ottenere il grano di sabbia nella sua forma libera. Questo risultato si può ottenere a seguito di una serie di operazioni (Iuliano, 2007; Flamigni, 2003):

- Rottura delle anime, ad esempio mediante una griglia vibrante;
- Separazione delle bave metalliche;
- Separazione totale dei grani di sabbia, ad esempio mediante una serie di setacci vibranti, che inducono un attrito reciproco (fra i grani) e ottengono la completa separazione del grano e l'eliminazione di una parte delle resine indurite sul grano;
- Eliminazione delle polveri e fini dalla sabbia, mediante un'operazione a letto fluido;
- Raffreddamento o riscaldamento, mediante uno scambiatore di calore a letto fluido dove la sabbia cede calore all'acqua che passa nel fascio tubiero e all'aria insufflata;
- Stoccaggio, in appositi sili e rientro in ciclo.

La rigenerazione secondaria consiste nell'eliminazione dei residui di legante presenti sul grano e ottenimento di una sabbia simile a quella vergine. Le tecniche con cui si ottengono tali risultati sono (Iuliano, 2007; Flamigni, 2003):

- Trattamenti meccanici ad elevata energia, che sfruttano l'attrito (o l'urto) fra i grani e fra le parti delle macchine e i grani;
- Trattamenti termici a letto fluido, che effettuano una calcinazione della sabbia eliminando tutti i residui delle resine organiche e catalizzatori, come pure l'argilla attiva e il nero minerale;
- Trattamenti ad umido, efficaci solo per eliminare l'argilla e il nero minerale, le poveri e i fini, adatto dunque solo alle sabbie che provengono da processi di formatura a verde, anche se le sabbie miscelate contengono anche sabbie legate con leganti organici. Questo può rappresentare un problema in fase di riutilizzo per la fabbricazione delle anime perché possono essere presenti anche residui dei catalizzatori impiegati.

L'auto-rigenerazione consiste nella calcinazione di uno strato di sabbia che si trova a contatto con il getto, tale rigenerazione può essere ottimizzata e sfruttata per ridurre al minimo l'aggiunta di sabbia vergine nel ciclo.

La qualità che si ottiene mediante la sola rigenerazione primaria non è sufficiente per essere utilizzata per la produzione di anime, mentre con la rigenerazione secondaria è possibile ridurre al minimo l'utilizzo di sabbia vergine per la formatura delle anime.

Dopo la rigenerazione si ottiene una sabbia che ha delle caratteristiche leggermente diverse dalla sabbia nuova: la forma dei grani risulta più arrotondata, soprattutto nel caso di trattamenti meccanici che comportano una smussatura degli angoli oppure la rottura dei

grani stessi, quindi la granulometria tende a degenerare verso la formazione di fini, che vanno assolutamente eliminati, per cui è necessario un continuo reintegro di sabbia vergine con granulometria tale da ripristinare i valori stabiliti.

La produzione di anime richiede una sabbia recuperata di ottima qualità, senza fini, di granulometria opportuna e con pH compatibile con il processo utilizzato. Ad esempio, una sabbia rigenerata che presenta un pH acido se è utilizzata in un processo di formatura cold-box crea certamente dei problemi in fase di indurimento, con perdita delle caratteristiche meccaniche ed un aumento del consumo di ammina.

3.2. Rigenerazione di sabbia con legante inorganico

I sistemi leganti inorganici sono costituiti da prodotti che non sono soggetti a degrado termico, di conseguenza non è possibile una completa rigenerazione termica della sabbia inorganica. Oltre al legante è presente un additivo che contiene polveri refrattarie, studiate in modo da reagire ad una certa temperatura con le sostanze alcaline presenti nel legante, neutralizzandole. In Figura 27 e in Figura 28 si possono osservare delle prove di trattamento termico su sabbie provenienti da sterratura, effettuate dall'azienda Huettenes – Albertus. Per misurare l'alcalinità residua sono stati misurati pH e richiesta acida delle sabbie trattate termicamente a diverse temperature in un forno a muffola (Mingardi, 2016).

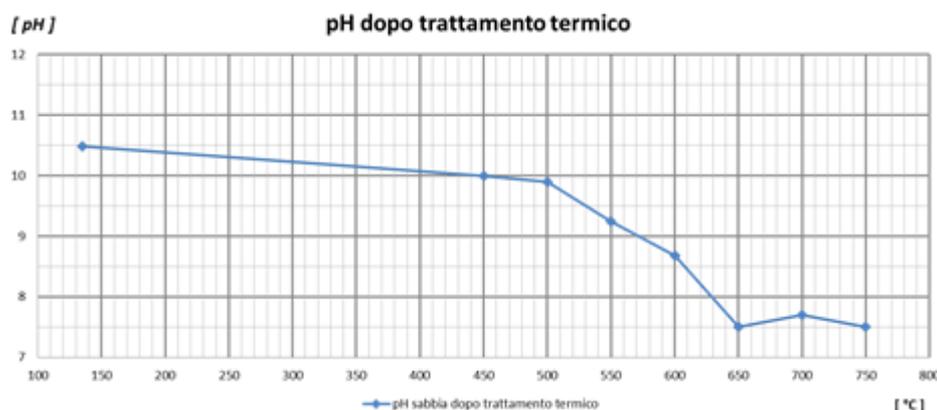


Figura 27 Andamento del pH della sabbia dopo trattamento termico a diverse temperature

La sabbia silicea nuova presenta pH tra 7 e 8, ma una volta miscelata e indurita con il legante, il pH aumenta. Partendo da pH pari a 10,5 della sabbia dopo sterratura, all'aumentare della temperatura di trattamento si ha un evidente abbassamento dello stesso, fino a circa 650°C, dopodiché si osserva una stabilizzazione fra pH 7 e pH 8.

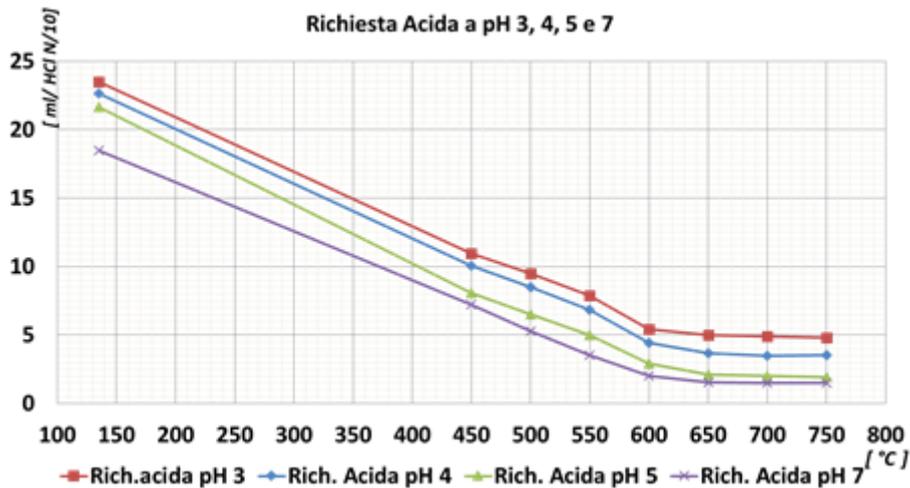


Figura 28 Andamento della richiesta acida per diversi valori di pH e a diverse temperature

Lo stesso andamento si verifica per la richiesta acida. Indicativamente, per la sabbia nuova l'ADV a pH 5 è ≤ 3 ml, valore raggiunto anche dopo la rigenerazione.

Si può concludere che la temperatura più adatta per la rigenerazione è 650°C, in quanto sia il pH che la richiesta acida si stabilizzano a tale temperatura.

Il trattamento termico non ha la capacità di eliminare il sistema legante, che rimane sulla superficie del grano, anche se le sue caratteristiche chimico/fisiche sono state compromesse dall'elevata temperatura. Durante il trattamento termico alcuni granelli di sabbia possono agglomerarsi tra loro a causa di microfusioni del legante inorganico.

L'eventuale riutilizzo in formatura, per più volte, della sabbia rigenerata comporterebbe un accumulo di legante sui granelli di sabbia che andrebbe a modificare la granulometria della stessa. Per tale motivo si rende necessario un successivo trattamento meccanico di spoglio.

La sabbia esausta viene frantumata in un frantoio vibrante con un vaglio per la setacciatura, poi portata con un trasportatore pneumatico al forno a letto fluido per la rigenerazione termica e infine si ha il passaggio in uno scrubber pneumatico per la depolverazione con flusso di aria (Huettenes – Albertus Chemische Werke Duesseldorf). Uno schema dell'impianto di rigenerazione è mostrato in Figura 29.

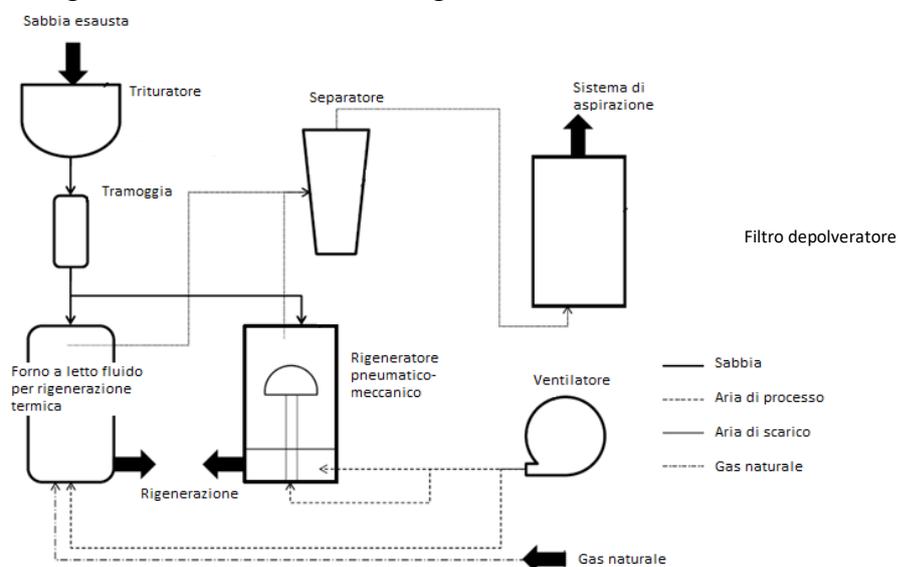


Figura 29 Esempio di impianto di rigenerazione (Schwickal, Becker, & Magerl, 2017)

In Figura 30 si può osservare l'indice di finezza calcolato prima e dopo il trattamento di rigenerazione completo, effettuato a 600°C e 650°C: in partenza la sabbia aveva IF 55, ma dopo la fase di formatura l'IF scende a 53, in quanto il granello di sabbia viene rivestito dal legante. Dopo la rigenerazione si osserva un aumento dell'IF: in particolare, trattando la sabbia a 650°C si riesce ad ottenere l'indice di finezza della sabbia vergine. Ciò conferma la rigenerabilità della sabbia esausta.

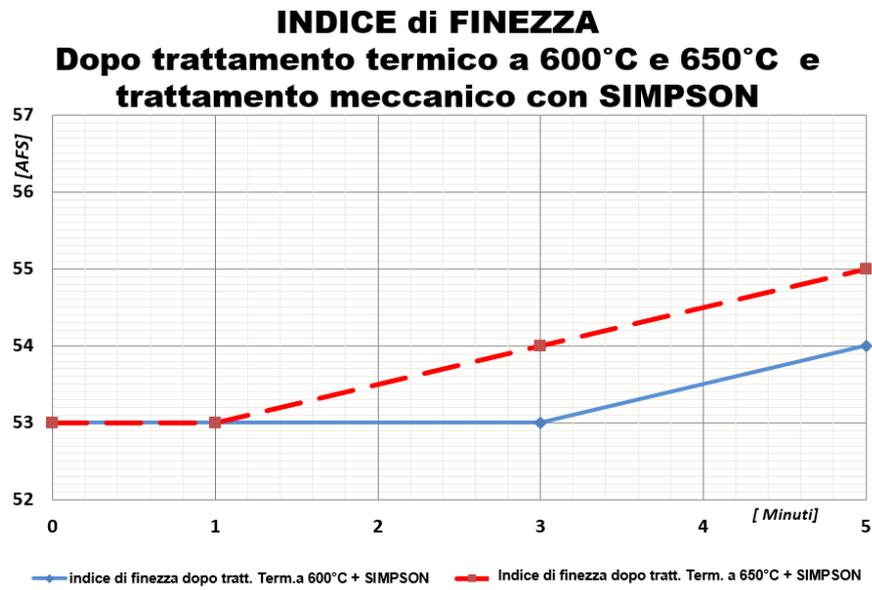


Figura 30 IF dopo trattamento di rigenerazione completo (Mingardi, 2016)

Un'ulteriore conferma della rigenerabilità è data dalle immagini al SEM della sabbia, prima e dopo il trattamento di rigenerazione. In Figura 31 si osservano delle zone filamentose in cui è presente il legante inorganico. La Figura 32 evidenzia l'aspetto della sabbia trattata solo termicamente: è presente legante residuo sui grani di sabbia.

Infine in Figura 33 si osservano dei grani puliti grazie all'aggiunta del trattamento meccanico. Anche in questo caso però ci sono dei residui di legante che non vengono eliminati, come si vede all'interno del cerchio rosso: si può distinguere tra legante attivo, che prenderà parte al successivo indurimento in formatura, e legante inerte.

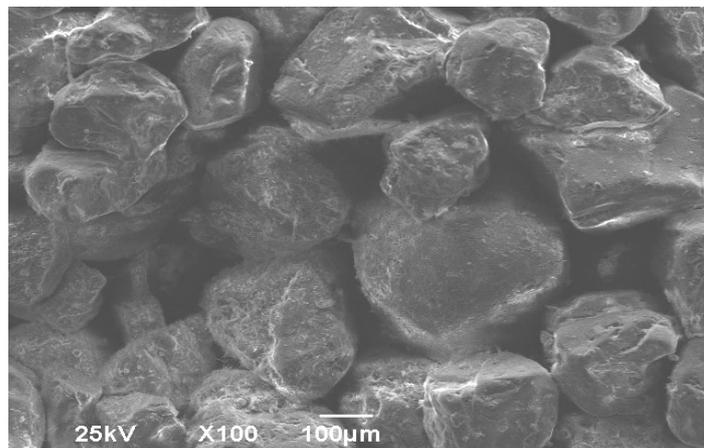


Figura 31 Foto al SEM prima della rigenerazione (Mingardi, 2016)

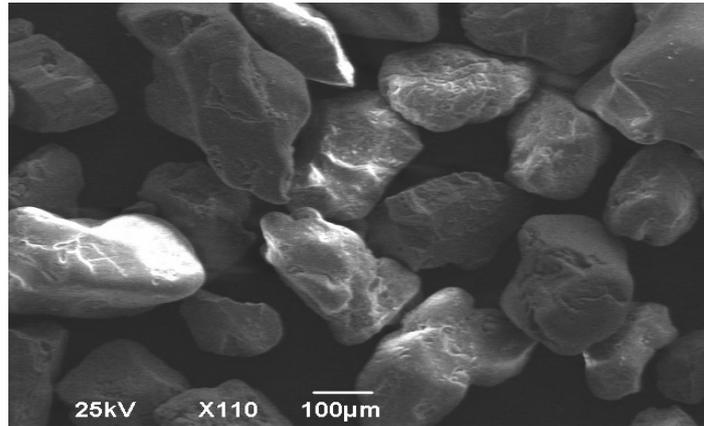


Figura 32 Foto al SEM dopo trattamento termico (Mingardi, 2016)

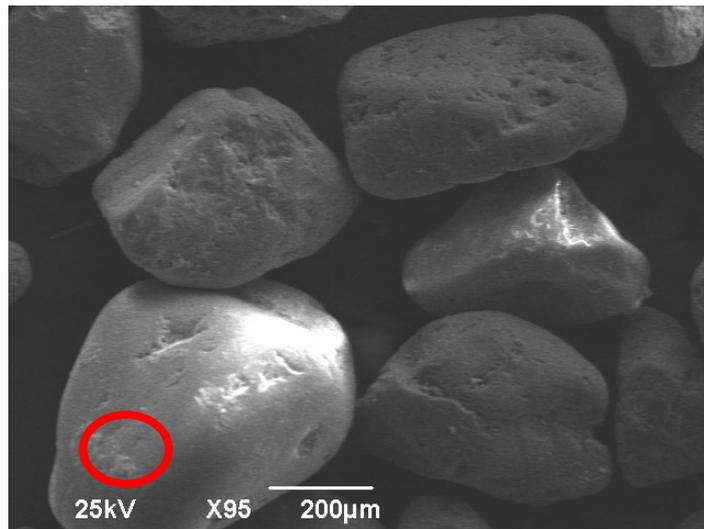


Figura 33 Foto al SEM dopo trattamento termico e meccanico (Mingardi, 2016)

La quantità di legante residuo si può rilevare con misure di pH e richiesta acida, ma per distinguere la parte di legante attivo bisogna effettuare un'ulteriore analisi. Si misura cioè il modulo (SK), rapporto fra la concentrazione di SiO₂ ed Na₂O in una certa miscela (Schwickal, Becker, & Magerl, 2017). Nel corso della reazione di indurimento l'SK varia, in particolare aumenta: in base alla differenza tra l'SK di una miscela con sabbia rigenerata rispetto ad una miscela con sabbia nuova si può dedurre il grado di rigenerazione della sabbia.

L'analisi consiste nel preparare una miscela con sabbia rigenerata e legante liquido, mantenendo le proporzioni di formatura, ed effettuare una titolazione a pH 7 con HCl, per misurare l'alcalinità residua (indicazione del contenuto residuo di Na₂O). Successivamente si aggiungono un eccesso di HCl e di fluoruro di potassio (KF) in quantità note e ad un indicatore (ad esempio rosso di metile). Avviene la seguente reazione:



Gli ioni OH⁻ così prodotti reagiscono con l'eccesso di HCl, andando a ridurre l'acidità della miscela sino ad un certo pH. A questo punto si svolge una controtitolazione a pH 7 con dell'idrossido di sodio (l'indicatore cambierà colore quando si raggiungerà la neutralità). La quantità di NaOH necessaria è proporzionale all'HCl residuo (ovvero che non ha reagito con gli OH⁻), ed è dunque possibile ricavare la quantità di SiO₂ inizialmente presente nella

miscela. Il Formstoffmodul (FM, per brevità), un equivalente corretto dell'SK, è valutabile secondo la relazione:

$$FM = (\text{SiO}_2 [\%] / 60,1) / (\text{Na}_2\text{O} [\%] / 61,9)$$

Dopo aver effettuato un confronto tra il comportamento delle anime in sabbia nuova e rigenerata (Schwickal, Becker, & Magerl, 2017), sono stati individuati dei limiti per l'FM, Na₂O [%] e SiO₂ [%], indicati in Tabella 5.

Tabella 5 Limiti per FM, Na₂O [%] e SiO₂ [%] (Schwickal, Becker, & Magerl, 2017)

	Minimo	Massimo
Na ₂ O [%]	9,3	11,3
SiO ₂ [%]	21,8	25,1
FM	2,3%	2,4%

Capitolo 4

4.1. Materiali e metodi

Per questo lavoro di tesi si è deciso di analizzare il comportamento delle anime inorganiche in diverse condizioni di mantenimento. Per eseguire questa analisi è stato necessario utilizzare inizialmente dei campioni standard, e successivamente le prove sono state trasferite sulle anime della produzione. Di seguito saranno descritti in maniera più approfondita i materiali e i metodi utilizzati per condurre il lavoro.

4.2. Tipologia di campioni

Per condurre il lavoro sono state utilizzate delle barrette 170mmx22,5mmx22,5mm, mostrate in Figura 34 formate presso il laboratorio di Teksid.

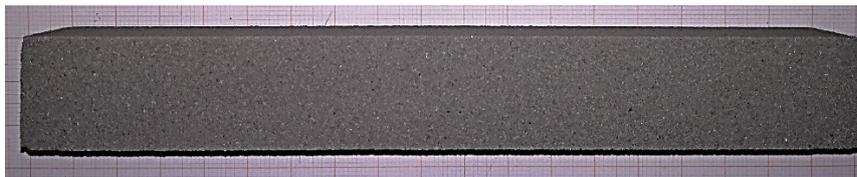


Figura 34 Barretta 170mmx22,5mmx22,5mm

Successivamente le analisi sono state effettuate su parti di alcune anime di teste cilindri prodotte in stabilimento e mostrate in Figura 35: intercapedine acqua (inferiore e superiore), vano olio e condotti di scarico e aspirazione. Le parti analizzate sono evidenziate in rosso.

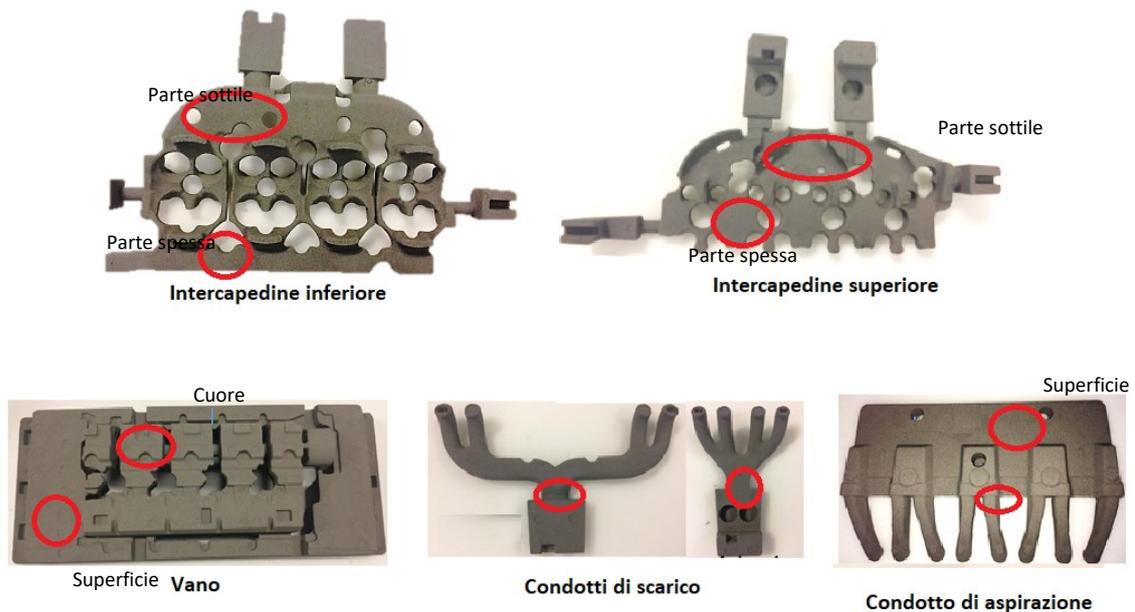


Figura 35 Anime analizzate

4.3.Materiali

Per la produzione delle barrette (vedi Figura 34) sono stati utilizzati diversi tipi di legante e additivo, per effettuare un confronto tra diversi fornitori: Satef – Hüttenes-Albertus, Ask, Cavenaghi, Mazzon. I nomi commerciali sono elencati nella Tabella 6, con alcune informazioni reperite nelle schede tecniche date dai fornitori.

Tabella 6 Leganti e additivi utilizzati per la formatura delle barrette

FORNITORE	PRODOTTI	DENOMINAZIONE	COMPOSIZIONE	PROPRIETÀ
SATEF-HA	LEGANTE	CORDIS 8593	SOLUZIONE ACQUOSA DI VARI SILICATI MODIFICATI	OTTIME SUPERFICI SUI GETTI; PRECISIONE DIMENSIONALE E GEOMETRICA; ASSENZA DI POROSITÀ DA GAS; BUONA STERRATURA; BUON STOCCAGGIO IN AMBIENTI UMIDI
SATEF-HA	ADDITIVO	ANORGIT 8608	MISCELA DI POLVERI NATURALI E SINTETICHE A BASE DI OSSIDI REFRATTARI COMPLESSI	OTTIME SUPERFICI SUI GETTI; PRECISIONE DIMENSIONALE E GEOMETRICA; ASSENZA DI POROSITÀ DA GAS; BUONA STERRATURA; BUON STOCCAGGIO IN AMBIENTI UMIDI
ASK-CHEMICALS	LEGANTE	INOTEC HC 2000	LEGANTE A BASE DI SILICATI MODIFICATI	OTTIME PROPRIETÀ DI SCORRIMENTO, BUONA COMPATTAZIONE. RIMOZIONE DELL'ANIMA CON METODI MECCANICI E A UMIDO. BASSO SVILUPPO DI GAS, NO EMISSIONI, NO ACCUMULO DI CONDENZA. TEMPERATURA CASSA D'ANIMA 160-200°C.
ASK-CHEMICALS	ADDITIVO	INOTEC promotor TC 5000	MISCELA DI SOLIDI SINTENTICI E NATURALI	SPECIFICO PER GEOMETRIE FILIGRANATE, ADESIONE ALLA SABBIA RIDOTTA, ELEVATA COMPATTAZIONE, ACCURATEZZA DIMENSIONALE, MIGLIORE STERRABILITÀ
CAVENAGHI	LEGANTE	RESIL HB 100	AGGLOMERANTE PER SISTEMI HOT BOX INORGANICI A BASE DI SILICATI ALCALINI IN SOLUZIONE ACQUOSA	BUONA SCORREVOLEZZA

CAVENAGHI	ADDITIVO	CATASIL 100	ATTIVATORE A BASE DI COMPONENTI INORGANICI	BUONA SCORREVOLEZZA
MAZZON	LEGANTE	GEOTEC 2135	LEGANTE A BASE DI SILICATI ALCALINI	OTTIME SUPERFICI SUI GETTI, PRECISIONE DIMENSIONALE E GEOMETRICA, BUONA STABILITÀ TERMICA E ASSENZA DI POROSITÀ DA GAS SUI GETTI.
MAZZON	ADDITIVO	RUNNER POL 721	ADDITIVO IN POLVERE	OTTIME SUPERFICI SUI GETTI, PRECISIONE DIMENSIONALE E GEOMETRICA, BUONA STABILITÀ TERMICA E ASSENZA DI POROSITÀ DA GAS SUI GETTI.

Per quanto riguarda la formatura delle anime comunemente impiegate in stabilimento (Figura 35), sono stati utilizzati solo legante Cordis e additivo Anorgit di Satef-HA, in quanto fornitore di legante inorganico di Teksid Aluminum

La sabbia impiegata è di due tipi: nuova e rigenerata presso l'impianto di Teksid. La sabbia nuova (silicea) è della tipologia LA32, con le seguenti caratteristiche:

IF = 51-57;

P.A.C . $\leq 0,10\%$;

A.D.V. ≤ 3 ml a pH 5;

Contenuto di fini $\leq 5,0\%$.

4.4. Metodi di formatura delle anime

Il legante utilizzato per la formatura di anime inorganiche presso Teksid Aluminum è il Cordis, associato all'additivo in polvere Anorgit. Il legante è fornito in soluzione acquosa, per cui è sensibile al gelo e deve essere conservato a temperature superiori ai 5 °C. La viscosità è bassa (10-35 mPa·s) e la densità è 1,1-1,4 g/cm³.

In Figura 36 è mostrato uno schema dell'impianto di formatura (Huettenes – Albertus Chemische Werke Duesseldorf).

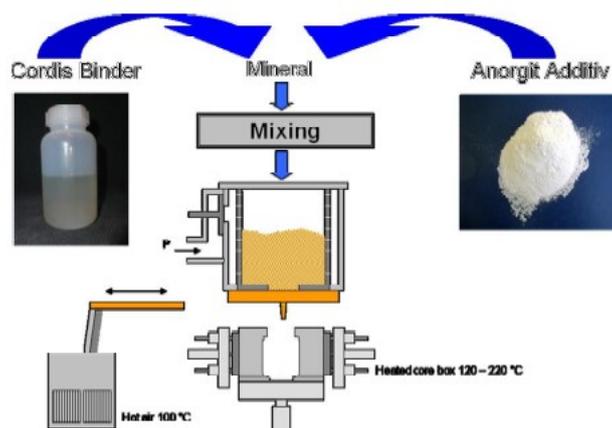


Figura 36 Schema dell'impianto di formatura

La prima fase del processo di formatura delle anime è la preparazione della miscela. Si omogeneizzano le polveri (sabbia e additivo) per evitare la formazione di grumi e in seguito si aggiunge il legante liquido. È consigliabile utilizzare una vite di dosaggio con una cella di pesatura sovrapposta, che consente il dosaggio della polvere. La quantità di liquido necessaria può essere misurata con le stesse pompe dosatrici utilizzate per i sistemi organici.

Le proporzioni di legante e additivo utilizzate sono le seguenti:

- Cordis: 1,9 – 2,2% in peso
- Anorgit: 0,4 – 1,1% in peso

Poiché il legante è sensibile al gelo, se la temperatura dell'ambiente scende al di sotto dei 5°C bisogna provvedere al riscaldamento dei contenitori di alimentazione. Inoltre, l'utilizzo di sabbia fredda rallenta la reazione del sistema legante ed allunga il tempo ciclo. La temperatura ottimale della sabbia dovrebbe essere tra i 15 °C e i 25 °C.

Il miscelatore e la macchina spara anime sono collegate da una tramoggia, che necessita di un controllo della temperatura e dell'umidità: le condizioni meteorologiche conducono a forti variazioni delle impostazioni al miscelatore, come si osserva dal grafico di Figura 37. I dati sono stati acquisiti tramite un termoigrometro posizionato nella zona del miscelatore. A causa di tali variazioni potrebbe verificarsi un indurimento precoce della miscela all'interno della tramoggia stessa, per cui è necessario installare un nebulizzatore che mantenga l'aria all'interno della tramoggia saturata di acqua. È anche necessario un impianto di raffreddamento alla base che mantenga puliti gli ugelli (7 - 12 °C). Infatti, avvicinandosi alla cassa d'anima riscaldata, si presenta nuovamente il rischio dell'indurimento precoce della miscela, con conseguente ostruzione degli ugelli.

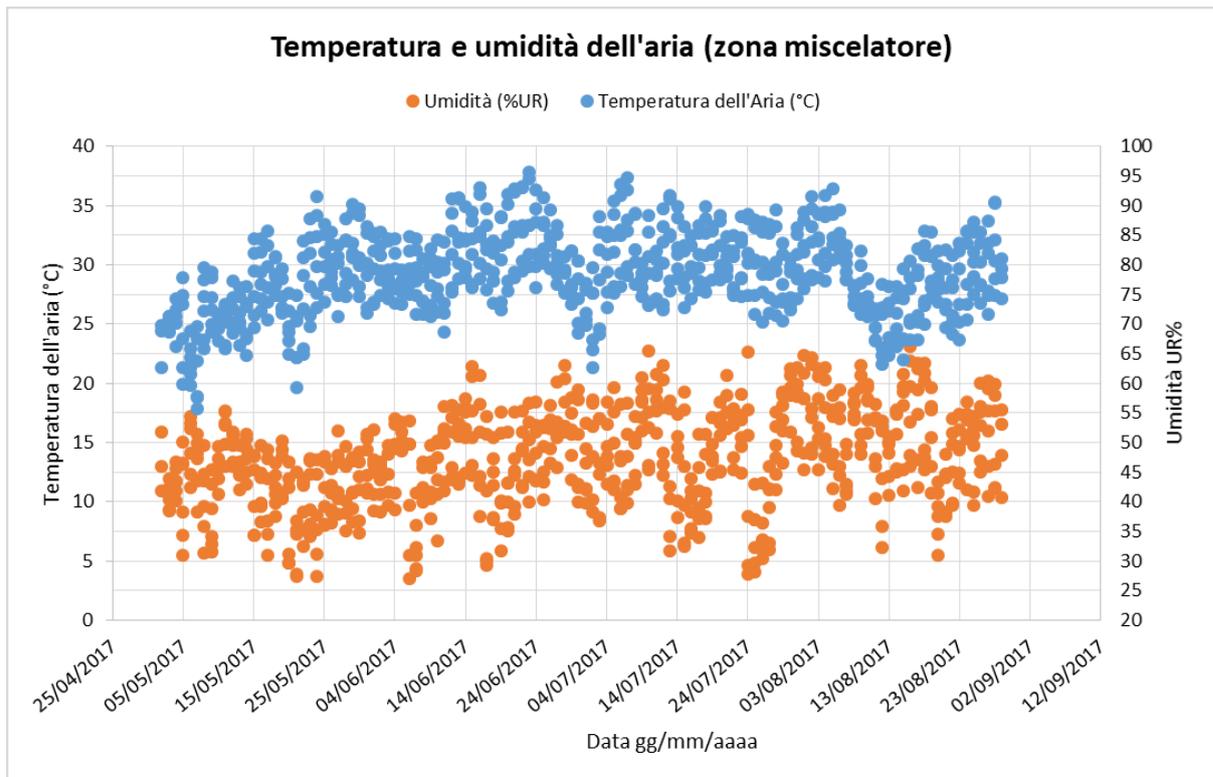


Figura 37 Temperatura e umidità nella zona del miscelatore

La miscela è quindi “sparata” all’interno della cassa d’anima attraverso gli ugelli della macchina spara anime. La scorrevolezza dell’impasto, inferiore a quella dei sistemi organici, necessita di una pressione di sparo di almeno 4-5 atm e di una piastra di sparo munita di un numero elevato di boccole. A seconda della geometria dell’anima, la temperatura delle casse d’anima superiore e inferiore varia tra i 140°C e i 200°C. È importante che la distribuzione della temperatura sulla superficie dello stampo sia il più omogenea e costante possibile. Quando la miscela è a contatto con le pareti dello stampo forma un guscio esterno che rende possibile il mantenimento della forma, e a seconda dello spessore ne migliora la successiva resistenza all’umidità.

Il processo di indurimento che segue è supportato e accelerato dal gasaggio con aria calda (120°C -200 °C), introdotta a una pressione di 2÷4 bar.

Naturalmente la cassa d’anima deve disporre di un adeguato sistema di sfiati che favorisca il passaggio e lo scarico dell’aria calda, che ha il compito di riscaldare omogeneamente l’anima e di asportare l’acqua evaporata.

Dopo circa 40s la fase di indurimento è terminata e l’anima può essere estratta dallo stampo, manualmente o attraverso dei robot. Grazie alla natura inorganica del legante, non si producono residui in forma condensata sulla cassa d’anima, quindi la pulizia non è effettuata ad ogni ciclo. Se necessario viene riapplicato un distaccante.

Il processo è stato descritto a carattere generale, ma in realtà i parametri di formatura sono specifici per ogni anima in quanto il rapporto superficie/volume varia sensibilmente: anime a maggiore spessore (ad esempio i vani) necessitano di tempi di gasaggio più lunghi e temperature più elevate. Nella Tabella 7 sono mostrati i parametri reperiti presso le macchine di formatura.

Tabella 7 Parametri di formatura delle diverse tipologie di anime

		PRESSIONE DI SPARO (bar)	T CASSA ANIMA SUPERIORE °C	T CASSA ANIMA INFERIORE °C	T ARIA GASAGGIO °C	DURATA RAMPA (sec)	DURATA ASCIUGATURA (sec)	TEMPO POST-GASAGGIO (sec)
GSE T3	INTERCAPEDINI	4	155	155	315	5	20	5
GSE T3	VANI	3,5	200	200	315	10	60	10
GSE T3	CONDOTTI	4	150	150	315	5	20	5
GSE T4	INTERCAPEDINI	5	160	160	315	5	12	5
GSE T4	VANI	4,75	200	200	315	10	70	10
GSE T4	CONDOTTI	4	150	150	315	5	20	5
JTD	CONTRALBERI	5,5	200	210	230	2	45	2
JTD	INTERCAPEDINI	5,5	160	160	180	2	40	5
JTD	TELAIO CANNE	5,5	180	190	205	2	25	2

4.5. Metodi di formatura delle barrette

A differenza delle anime, le barrette sono state formate in laboratorio, utilizzando una macchina spara-anime simile a quella dell'impianto di formatura, ma di dimensioni ridotte.

In particolare, sono state impastate nella molazza diverse quantità di sabbia: 5 kg e 10 kg, a seconda della quantità di campioni necessari. Per ogni 5 kg di sabbia sono state ricavate 30 barrette.

Le proporzioni di legante e additivo utilizzate sono quelle indicate dai fornitori, per Satef-HA, Cavenaghi e Mazzon:

- Legante: 2,1% in peso (di sabbia)
- Additivo: 1,2% in peso (di sabbia)

Per Ask:

- Legante: 2,0% in peso (di sabbia)
- Additivo: 1,3% in peso (di sabbia)

Il procedimento seguito per la formatura delle barrette è il seguente:

- Pesatura manuale dei materiali;
- Miscelazione delle polveri (sabbia e additivo);
- Aggiunta del legante e miscelazione;
- Dosaggio manuale della miscela all'interno di una piccola tramoggia, collegata alla macchina spara-anime;
- Iniezione della miscela nella cassa d'anima riscaldata a 150°C;
- Gasaggio con aria a 150°C per 30 s;
- Estrazione manuale della barretta.

4.6. Metodi di caratterizzazione

Le barrette e le anime sono state caratterizzate attraverso tre misure: resistenza a flessione, umidità e sviluppo di gas.

Di seguito saranno descritti gli strumenti e le modalità di prova.

4.6.1. Prova di flessione

La prova di flessione è stata effettuata attraverso una macchina per prove statiche di trazione, compressione e flessione prodotta da Zwick. In particolare, la prova è stata svolta soltanto sulle barrette e non sulle anime, a causa della geometria complessa di quest'ultime.

Prima di iniziare la prova, le traverse poste alla distanza di 30mm vengono avvicinate fino alla distanza di 23 mm, con una velocità di spostamento di 150 mm/min. Dopodiché si applica un precarico di 1 N, impostando la velocità della traversa a 20 mm/min.

La prova è eseguita in controllo di spostamento impostando una velocità della traversa di 10 mm/min; ad ogni incremento di spostamento corrisponde ad un aumento della forza. La soglia di riconoscimento della rottura è stata impostata all'80% della forza massima registrata, con una caduta di forza limite di 1 N. Il software in dotazione allo strumento acquisisce i dati di spostamento e carico ad ogni μm di spostamento della traversa, elaborando un grafico Carico [MPa] – Deformazione [mm].

4.6.2. Misure di umidità

A questo scopo è stata utilizzata una termobilancia, mostrata in Figura 38. La termobilancia misura la variazione di peso del campione durante il riscaldamento, restituendo il valore di percentuale in peso persa.

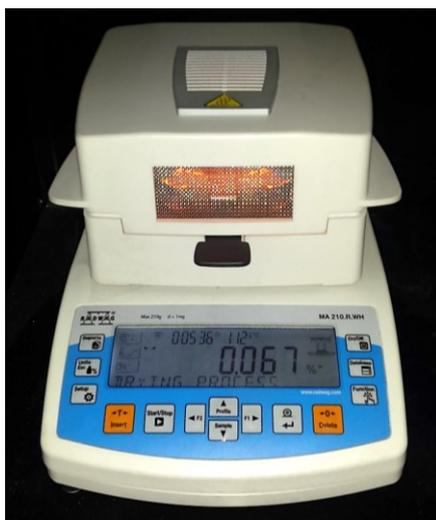


Figura 38 Termobilancia utilizzata per le misure di umidità

Precedentemente le misure erano state effettuate mantenendo i campioni in una stufa deumidificata per 2 ore a 105°C e misurando la differenza di peso finale rispetto a quello iniziale. Durante le due ore di mantenimento a temperatura costante, il campione riesce a raggiungere una temperatura omogenea, mentre eseguendo un riscaldamento più rapido l'omogeneità non è assicurata. Per questo motivo, inizialmente sono state fatte delle prove

in parallelo con entrambi i metodi, per arrivare a una convergenza dei risultati dei due metodi, e determinare il programma di riscaldamento della termobilancia ottimale.

Lo strumento è stato programmato per eseguire una rampa di temperatura da T ambiente a 115 °C in 5 minuti. Dopodiché si è scelto un intervallo di misurazione di 120", per una maggiore precisione del risultato, in quanto lo strumento interrompe la misurazione se in quell'intervallo di tempo il peso del campione non subisce variazioni.

Per quanto riguarda la scelta della tipologia di campioni da valutare, si è osservato che utilizzando dei pezzetti ricavati dalle anime, la superficie specifica esposta non era sufficiente, per cui il campione non raggiungeva omogeneamente la temperatura impostata. Dunque si è deciso di utilizzare come campione della polvere grattata dalle barrette/anime, come mostrato in Figura 39.



Figura 39 Campione utilizzato per la misura

4.6.3. Misure di sviluppo gas

Durante la colata l'anima viene a contatto con l'elevata temperatura del metallo che brucia le materie organiche presenti nei leganti, sviluppando gas nel caso dei leganti organici, oppure formando vapore acqueo dall'umidità presente nelle anime con l'impiego di legante inorganico. Oltre alla misura della quantità di gas sviluppato è importante conoscere il comportamento che un legante può avere nei primi 20" successivi alla colata, in quanto uno sviluppo di gas troppo elevato e/o repentino può dare origine a ribolliture.

La misura dello sviluppo gas si esegue con un apposito strumento che misura la pressione del gas e, per calcolo, il volume del gas stesso. Il principio del dispositivo consiste nel misurare la pressione di gas (espressa in mbar) sviluppato quando il campione in esame viene riscaldato ad una determinata temperatura per un determinato tempo.

L'apparecchio è collegato ad un computer sul cui monitor si può vedere l'evoluzione della curva della pressione, che si origina appena la provetta è inserita nell'apposita sede del fornello riscaldante. Questa misurazione viene in seguito trasformata in cm³ per mezzo del software in dotazione allo strumento, che utilizza la seguente formula:

$$V_{gas} = V \left(1 - \left(\frac{p_0 + p_1(t)}{p_0 + p_2(t)} \right)^{\frac{1}{k}} \right)$$

Dove:

V_{gas} = volume del gas al tempo t

V = volume del tubo

p_0 = pressione atmosferica

$p_1(t)$ = pressione con sabbia al tempo t

$p_2(t)$ = pressione senza sabbia al tempo t

κ = esponente adiabatico

Con questo sistema di valutazione il risultato della misura è dipendente in particolar modo dalla quantità del campione, dal tipo di materiale da esaminare e dall'attrezzatura.

La temperatura dello strumento è in questo caso impostata a 700°C , per riferimento al processo della fonderia di alluminio, e la durata della misura è di 100 secondi.

Il procedimento seguito è il seguente:

- Pesatura di 1 grammo di campione polverizzato, tramite bilancia analitica;
- Inserimento rapido del campione in una provetta di vetro preriscaldata a 160°C in un bagno di sabbia, attraverso un piccolo imbuto;
- Collegamento della provetta al tubo dell'apparecchiatura, tubo che consente il passaggio del gas dalla provetta al manometro che ne rileva la pressione;
- Inserimento della provetta nella sede del fornello.

Alla fine di ogni prova è necessario attivare l'aspirazione per rimuovere eventuale materiale residuo dal tubo.

4.7. Prove svolte

Durante il lavoro di tesi sono stati effettuati numerosi test, per cui si è ritenuto opportuno riassumere le attività svolte all'interno della Tabella 8, per presentare in modo sintetico e più immediato l'attività sperimentale. Come si può notare, sono stati confrontati quattro diversi fornitori, utilizzando come campioni di partenza le barrette descritte nel paragrafo 4.2., mantenute in armadio climatico. Selezionato il materiale che ha restituito i risultati migliori, è stato possibile ampliare il campo di condizioni ambientali di analisi, effettuando delle prove di stoccaggio in magazzino anime. Come soluzione pratica alle problematiche riscontrate è stato previsto l'utilizzo di box di polipropilene espanso, all'interno del quale riporre i campioni.

Successivamente le prove sono state riprodotte sulle anime destinate alle produzioni.

Nei seguenti capitoli ogni singola prova sarà illustrata nel dettaglio.

Tabella 8 Elenco delle prove sperimentali svolte

MATERIALE		CONDIZIONI			CARATTERIZZAZIONE			TIPO DI SABBIA		
FORNITORE	CAMPIONE	AMBIENTE DI MANTENIMENTO	TEMPERATURA E UMIDITA'	TRATTAMENTO TERMICO	RESISTENZA A FLESSIONE	UMIDITA' %	SVILUPPO GAS MAX	NUOVA	RIGENERATA	
SATEF	BARRETTE	ARMADIO CLIMATICO	1 h 25°C 40% UR*	N.T.	×	×	×	×	×	
				STUFA	×	×	×	×	-	
				MICROONDE	×	×	×	×	-	
			24 h 25°C 40% UR*	N.T.	×	×	×	×	×	×
				STUFA	×	×	×	×	×	-
				MICROONDE	×	×	×	×	×	-
			24 h 25°C 50% UR	N.T.	×	×	×	×	×	×
				STUFA	×	×	×	×	×	-
				MICROONDE	×	×	×	×	×	×
			24 h 30°C 70% UR	N.T.	×	×	×	×	×	×
				STUFA	×	×	×	×	×	-
				MICROONDE	×	×	×	×	×	-
			24 h 30°C 80% UR	N.T.	×	×	×	×	×	×
				STUFA	-	-	-	-	-	-
				MICROONDE	-	-	-	-	-	-
			24 h 30°C 85% UR	N.T.	×	×	×	×	×	×
				STUFA	×	×	×	×	×	-
				MICROONDE	×	×	×	×	×	×
			MAGAZZINO/CARRELLO	1 h - 24 h 25°C 40% UR*	N.T.	×	×	×	×	×
				24 h - 48 h 25°C 40% UR*	N.T.	×	×	×	×	×
				≥ 48 h -25°C 40% UR*	N.T.	×	×	×	×	×
MAGAZZINO/ BOX PP	1 h - 72 h 25°C 40% UR*		N.T.	×	×	×	×	×		
SATEF	ANIME/ INTERCAPEDINI		ARMADIO CLIMATICO	1 h 25°C 40% UR*	N.T.	-	×	×	-	×
					MICROONDE	-	-	-	-	-
		24 h 25°C 40% UR*		N.T.	-	×	×	-	×	
				MICROONDE	-	-	-	-	-	

			24 h 25°C 50% UR	N.T.	-	x	x	-	x	
				MICROONDE	-	-	-	-	-	
			24 h 30°C 50% UR	N.T.	-	x	x			
				MICROONDE	-	x	x			
			24 h 30°C 70% UR	N.T.	-	x	x	-	x	
				MICROONDE	-	x	x	-	x	
			MAGAZZINO GABBIE	1 h - 10 h 25°C 40% UR*	N.T.	-	x	-	x	-
				10 h - 20 h 25°C 40% UR*	N.T.	-	x	-	x	-
				≥20 h 25°C 40% UR*	N.T.	-	x	-	x	-
			MAGAZZINO/ BOX PP	1 h - 10 h 25°C 40% UR*	N.T.	-	x	x	-	x
				10 h - 20 h 25°C 40% UR*	N.T.	-	x	x	-	x
				≥20 h 25°C 40% UR*	N.T.	-	x	x	-	x
ANIME/ CONDOTTI	MAGAZZINO/ CARRELLO	1 h - 60 h 25°C 40% UR*	N.T.	-	x	-	x	-		
		60 h - 90 h 25°C 40% UR*	N.T.	-	x	-	x	-		
		≥20 h 25°C 40% UR*	N.T.	-	x	-	x	-		
ANIME/ VANI	MAGAZZINO/ CARRELLO	1 h - 10 h 25°C 40% UR*	N.T.	-	x	-	x	-		
		≥ 8 h 25°C 40% UR*	N.T.	-	x	-	x	-		
ASK	BARRETTE	ARMADIO CLIMATICO	1 h 25°C 40% UR*	N.T.	x	x	x	x	x	
			24 h 25°C 50% UR	N.T.	x	x	x	x	x	
			24 h 30°C 70% UR	N.T.	x	x	x	x	x	
			24 h 30°C 80% UR	N.T.	x	x	x	x	x	
			24 h 30°C 85% UR	N.T.	x	x	x	x	x	
CAVENAGHI	BARRETTE	ARMADIO CLIMATICO	1 h 25°C 40% UR*	N.T.	x	x	x	x	x	
			24 h 25°C 50% UR	N.T.	x	x	x	x	-	
			24 h 30°C 70% UR	N.T.	x	x	x	x	-	
			24 h 30°C 80% UR	N.T.	x	x	x	x	-	
			24 h 30°C 85% UR	N.T.	x	x	x	x	-	
MAZZON	BARRETTE	ARMADIO CLIMATICO	1 h 25°C 40% UR*	N.T.	x	x	x	x	x	
			24 h 25°C 50% UR	N.T.	x	x	x	x	-	
			24 h 30°C 70% UR	N.T.	x	x	x	x	-	
			24 h 30°C 80% UR	N.T.	x	x	x	x	-	
			24 h 30°C 85% UR	N.T.	x	x	x	x	-	
Legenda: *VALORE MEDIO X PROVA SVOLTA - PROVA NON SVOLTA N.T. NESSUN TRATTAMENTO										

Capitolo 5

5.1. Parte sperimentale I: (provini standard)

La prima parte del lavoro sperimentale svolto presso Teksid Aluminum è stato focalizzato sulla caratterizzazione delle barrette descritte nel Capitolo 4. Tale caratterizzazione è stata fondamentale per capire il comportamento materiale, indipendentemente dalla geometria, in quanto quest'ultimo è un fattore che ne influenza notevolmente la risposta nelle diverse condizioni di prova.

Come filo conduttore di tutto il lavoro sperimentale c'è stata la necessità di indagare il comportamento del materiale che costituisce le anime inorganiche in diverse condizioni di temperatura e umidità, a partire da ambienti estremamente controllati come un armadio climatico da laboratorio, fino al magazzino anime dello stabilimento. Dopo aver ottenuto ed analizzato i risultati della suddetta indagine, si è pensato a come risolvere in maniera pratica e immediata i problemi che sono stati riscontrati, attraverso nuove modalità di stoccaggio e/o trattamenti successivi post-formatura.

In questo capitolo saranno descritte tutte le prove effettuate sulle barrette standard 170mmx22mmx22mm: ogni dato mostrato nei risultati seguenti è stato estrapolato da una media di almeno 3-5 campioni.

5.2. Confronto tra fornitori

La prima fase della sperimentazione è stata l'individuazione del materiale che meglio rispondeva alle esigenze dell'azienda: in un ventaglio di quattro fornitori (Satef-HA, Ask, Cavenaghi, Mazzon) che proponevano quattro diverse tipologie di legante e additivo c'era la necessità di capire se il materiale effettivamente utilizzato in azienda per la produzione di anime (di Satef-HA) fosse il miglior compromesso tra resistenza a flessione e all'umidità e sviluppo di gas fra i quattro.

A questo proposito sono state condotte le prove di caratterizzazione descritte nei paragrafi 4.6.1, 4.6.2, 4.6.3, dopo aver mantenuto le barrette formate con i quattro diversi leganti alle seguenti condizioni di umidità e temperatura:

- 1 h a 25°C 35% UR – T ambiente (UR = Umidità Relativa)
- 24 h a 25°C 50% UR
- 24 h a 30°C 70% UR
- 24 h a 30 °C 80% UR
- 24 h a 30°C 85% UR

Le prove sono state effettuate utilizzando sia sabbia nuova che sabbia rigenerata.

5.2.1. Risultati ottenuti con sabbia nuova

In questo paragrafo sono mostrati i risultati ottenuti dalle barrette formate con sabbia nuova. Dopo il mantenimento a temperatura ambiente e al 50% UR i campioni presentano un aspetto invariato rispetto a quello di partenza, mentre dopo aver trascorso 24 h nelle condizioni restanti, le barrette sono friabili al tatto ed evidentemente deformate, come si può vedere dalla foto di Figura 40.



Figura 40 Aspetto dei provini dopo il mantenimento a condizioni estreme di umidità relativa (70%, 80%, 85% UR)

Nel grafico di Figura 41 si può osservare l'andamento della resistenza a flessione (RF): si può già dedurre che l'RF diminuisce all'aumentare della temperatura e dell'UR%. Come già anticipato dai paragrafi precedenti, la condensazione che avviene durante la formatura è un processo parzialmente reversibile: il legante tende ad assorbire l'umidità dall'ambiente e a rompere parte dei ponti leganti formati tra i grani di sabbia. Ciò si traduce in un abbattimento della resistenza a flessione, come effettivamente si osserva nel grafico di Figura 41.

Come controprova, si può vedere il grafico di Figura 42, che mostra l'umidità contenuta nei campioni: l'andamento è crescente all'aumentare della temperatura e dell'UR%.

Dopo 1 minuto dalla formatura è stata effettuata solo la prova di resistenza a flessione, in quanto le altre richiedono un tempo maggiore per la preparazione dei campioni e per la misura stessa.

Per quanto riguarda i diversi fornitori, si può facilmente osservare come il legante Cordis di Satef-HA, seguito da Inotec di Ask, sia quello che riesce ad assorbire meno umidità dall'esterno e a mantenere la maggiore resistenza a flessione al peggiorare delle condizioni di mantenimento.

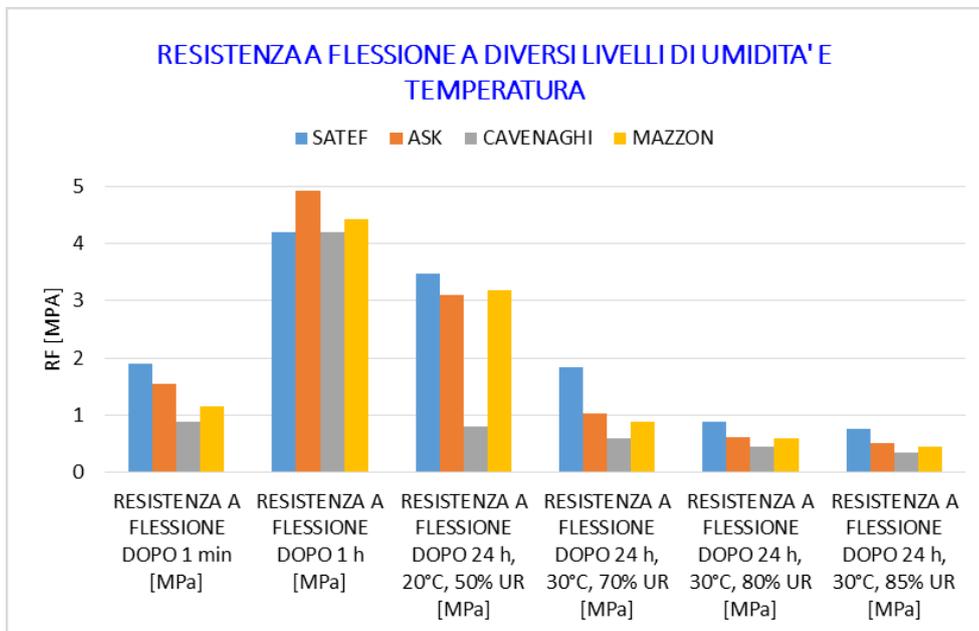


Figura 41 Resistenza a flessione dei campioni di quattro fornitori a diverse condizioni di temperatura e UR%

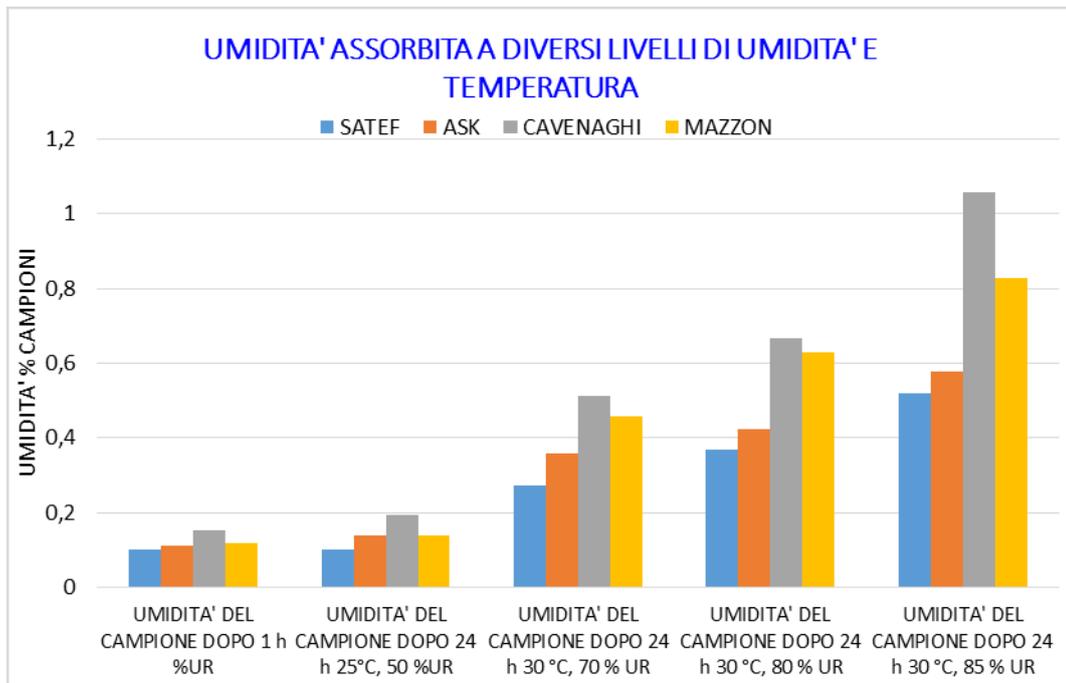


Figura 42 Umidità dei campioni di quattro fornitori a diverse condizioni di temperatura e UR%

A questo punto si può osservare l'andamento dello sviluppo di gas nelle varie condizioni: già dai grafici di Figura 43 e Figura 44 si può osservare come il contenuto di umidità del campione influenzi lo sviluppo di gas. Infatti nel caso di mantenimento a 25°C e 50% di umidità si osserva una maggiore pendenza del tratto iniziale delle curve. Ciò indica che la liberazione del gas avviene più rapidamente. Le curve appartenenti ai diversi materiali devono essere confrontate con la curva viola tratteggiata, che indica la pressione dell'aria contenuta nella provetta vuota.

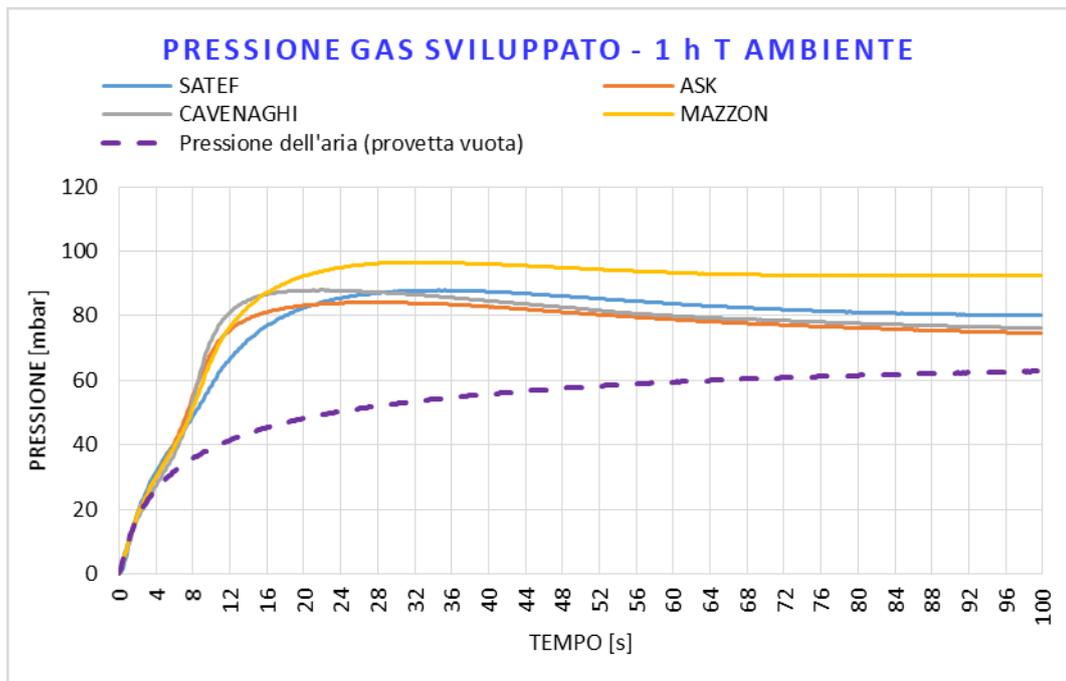


Figura 43 Pressione di gas sviluppata dopo 1 h a T ambiente

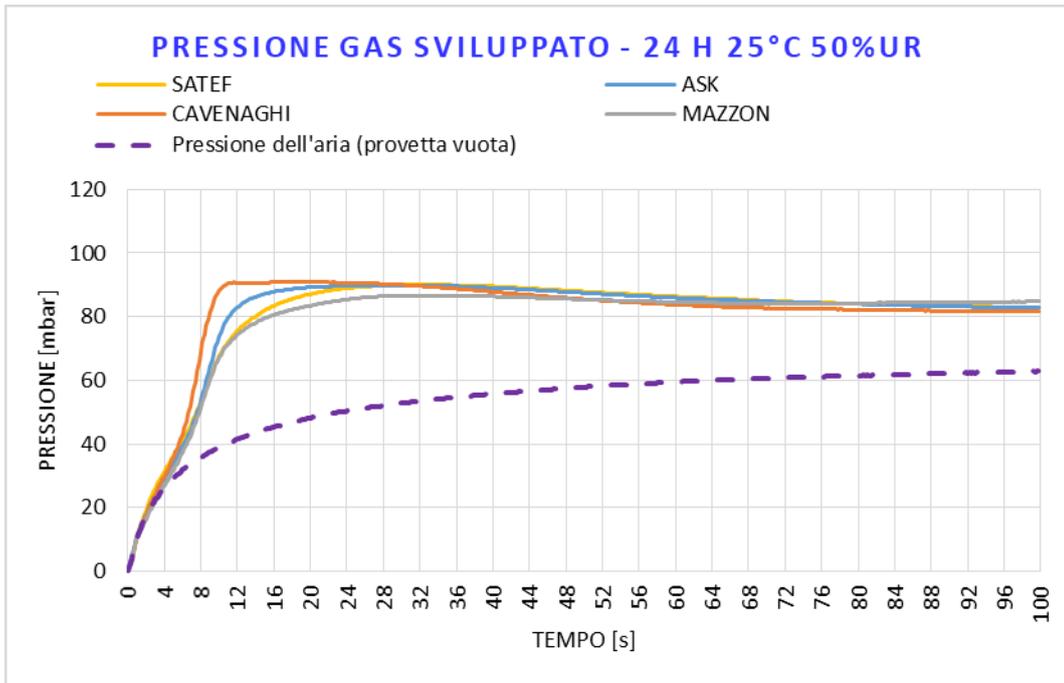


Figura 44 Pressione di gas sviluppata dopo 24 h 25°C 50%UR

Di seguito, in Figura 45, Figura 46 e Figura 47 sono mostrati i risultati ottenuti per le altre condizioni di prova. Dai singoli grafici si osserva che lo sviluppo di gas più consistente avviene al 70% di UR, in particolare per Satef-HA e Cavenaghi. In generale, considerando la variabilità dei campioni analizzati, si può affermare che il mantenimento a 25°C e 50% UR è un limite che non bisogna oltrepassare, in quanto per le condizioni successive il picco di sviluppo di gas si raggiunge entro gli 8-9 sec. Inoltre si osserva un notevole aumento della quantità di gas sviluppata. Al di sotto del limite del 50% UR, il legante che presenta lo sviluppo di gas più ritardato nel tempo è il Cordis di Satef-HA, seguito ancora una volta da Inotec di Ask.

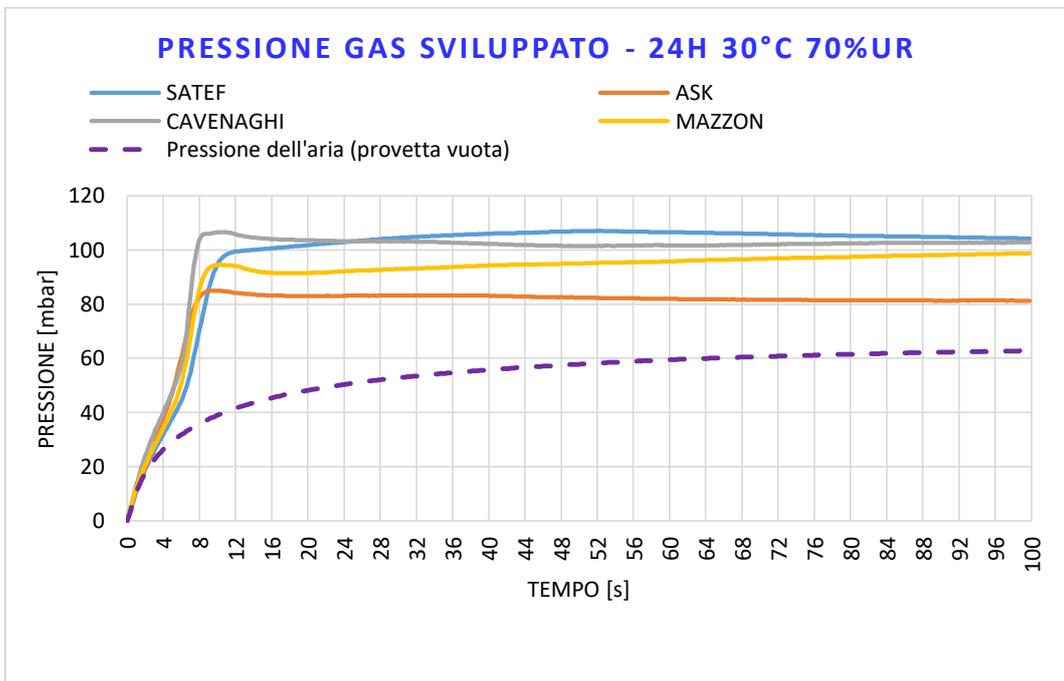


Figura 45 Pressione di gas sviluppata dopo 24 h 30°C 70%UR

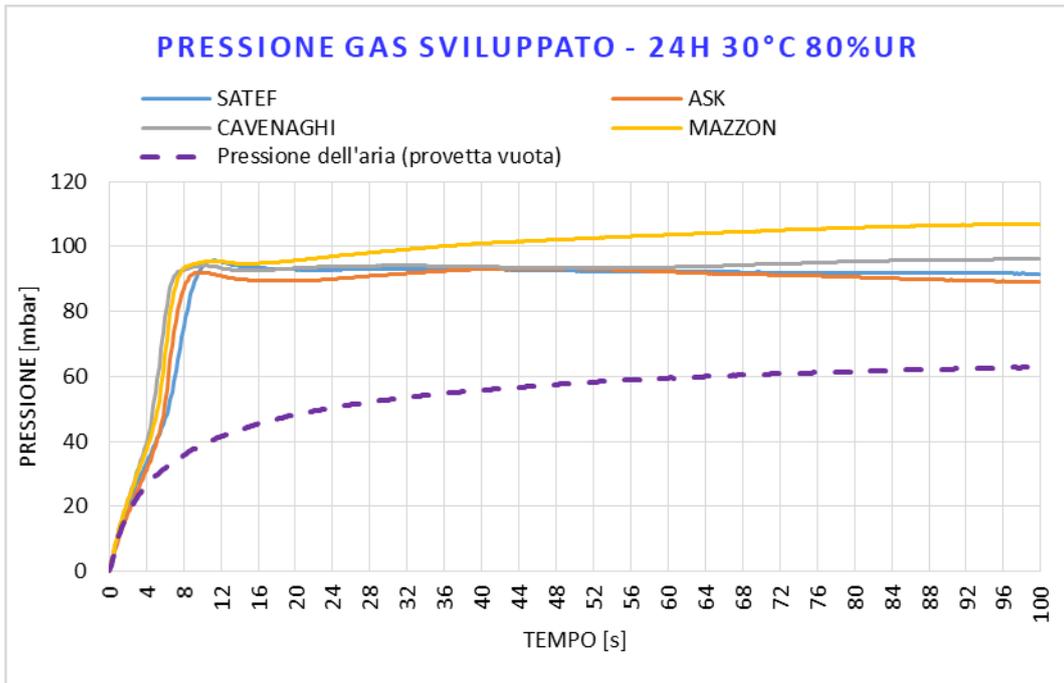


Figura 46 Pressione di gas sviluppata dopo 24 h 30°C 80%UR

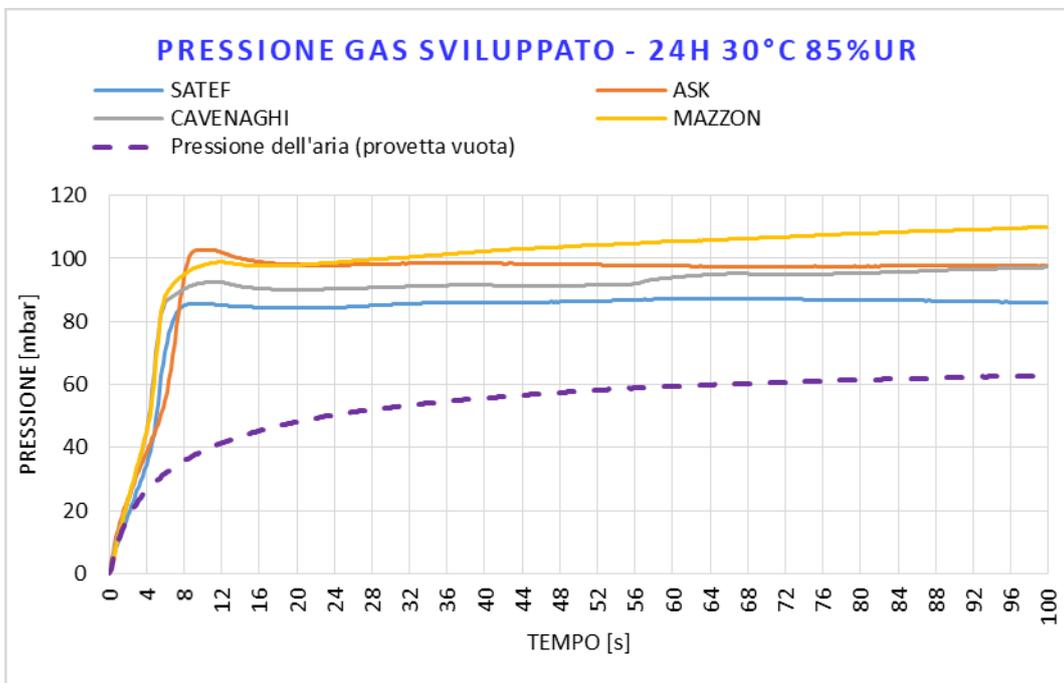


Figura 47 Pressione di gas sviluppata dopo 24 h 30°C 85%UR

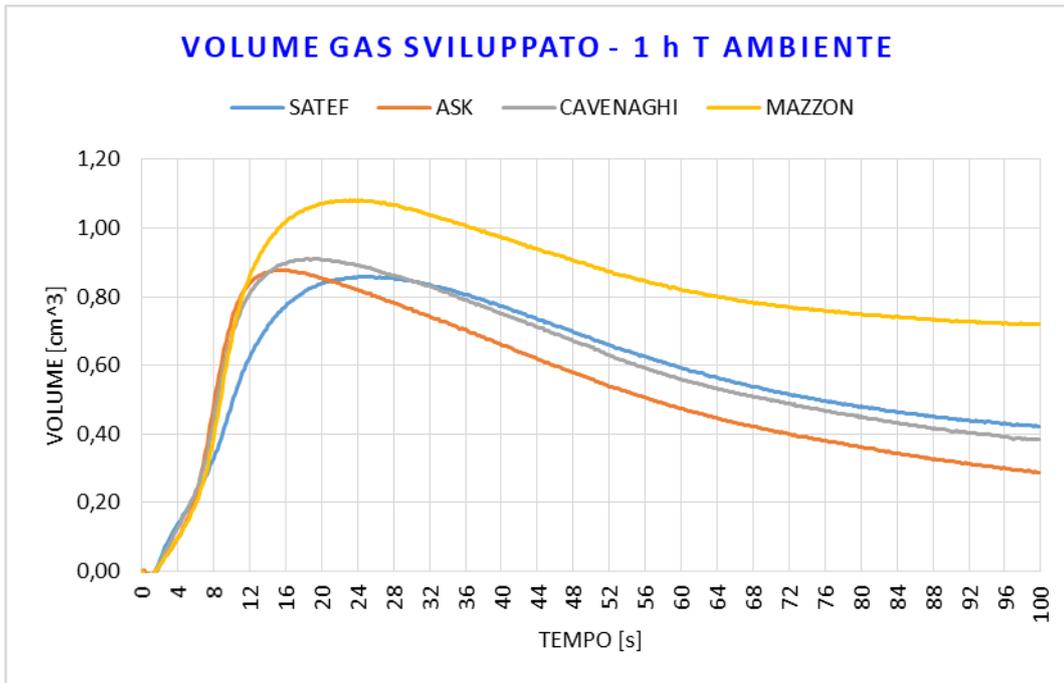


Figura 48 Volume di gas sviluppato dopo 1 h a T amb

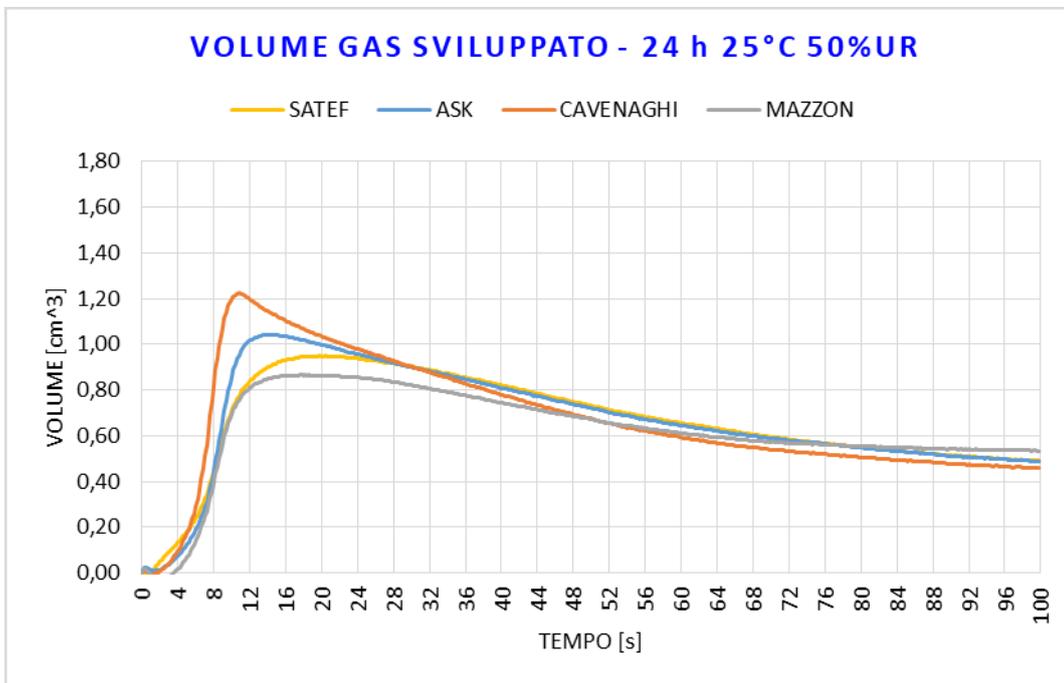


Figura 49 Volume di gas sviluppato dopo 24 h a 25°C 50%UR

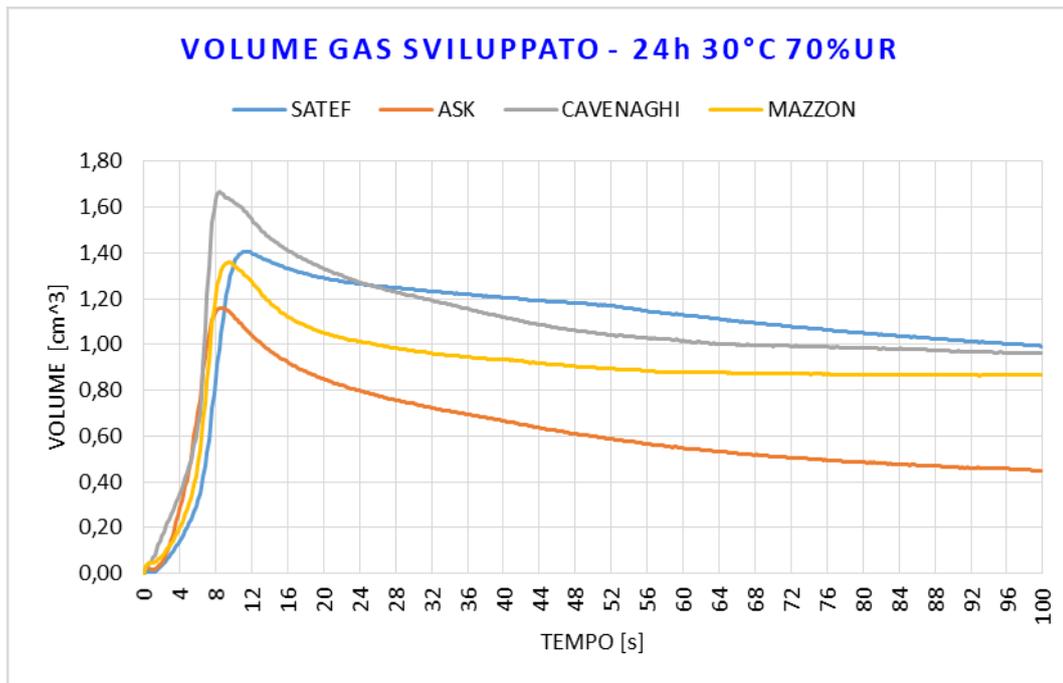


Figura 50 Volume di gas sviluppato dopo 24 h a 30°C 70%UR

Nelle Figure Figura 48, Figura 49 e Figura 50 sono riportati i grafici relativi al volume di gas rilasciato, volume calcolato tramite il software dello strumento. Si osserva un evidente innalzamento del picco verso volumi di gas più elevati e allo stesso tempo un aumento della rapidità con cui il gas viene sprigionato durante la misura. Come ci si aspettava dai risultati relativi alla pressione di gas, gli andamenti del volume sono coerenti con quanto commentato precedentemente.

5.2.2. Risultati ottenuti con sabbia rigenerata

A seguito dell'attivazione dell'impianto di rigenerazione della sabbia esausta (di anime inorganiche) presso Teksid Aluminum, si è ritenuto opportuno effettuare le stesse prove presentate precedentemente nel paragrafo 5.2.1 impiegando la sabbia rigenerata, anche per poter effettuare un confronto diretto. In questo caso sono stati scelti soltanto i leganti dei fornitori con i quali sono stati ottenuti i risultati migliori, e quindi i più promettenti allo stato attuale, cioè Satef-HA e Ask. I dati sulla resistenza a flessione e sull'umidità dei campioni sono illustrati nelle Figure Figura 51 e Figura 52.

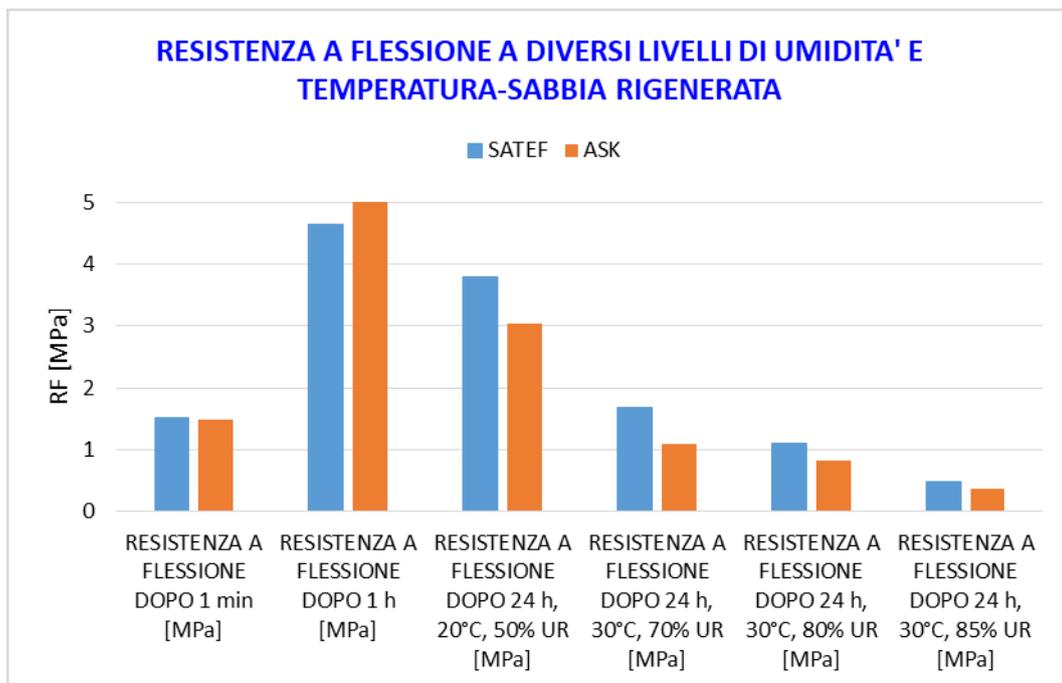


Figura 51 Resistenza a flessione dei campioni di sabbia rigenerata di due fornitori a diverse condizioni di temperatura e UR%

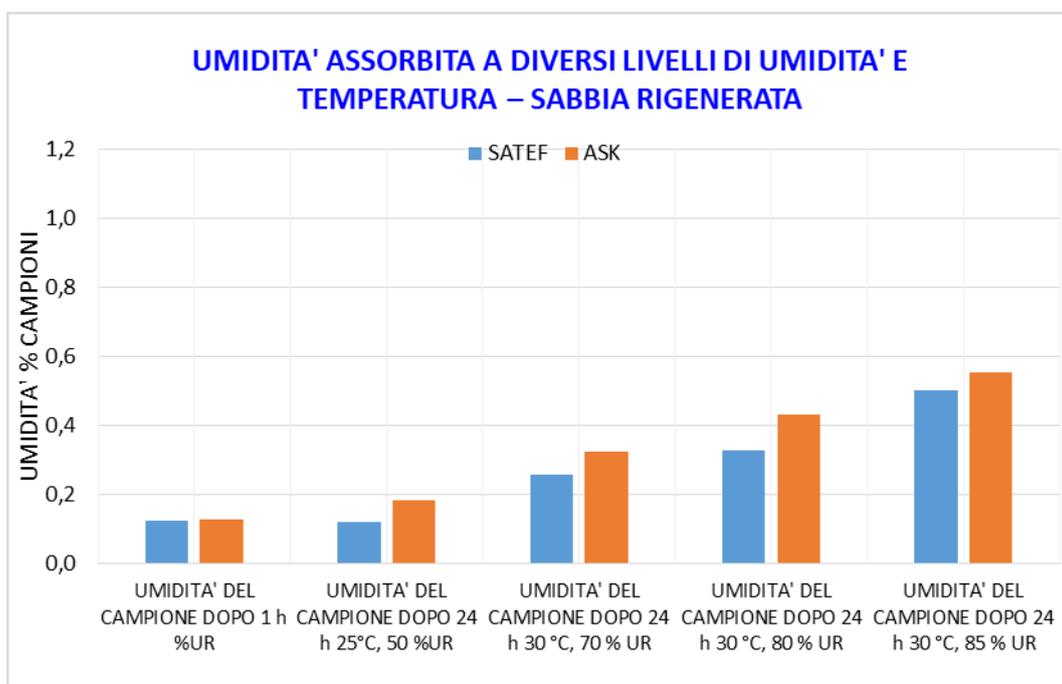


Figura 52 Umidità dei campioni di sabbia rigenerata di quattro fornitori a diverse condizioni di temperatura e UR%

La correlazione fra aumento dell'umidità dei campioni e abbassamento della resistenza a flessione è evidente, e conferma i risultati ottenuti con i campioni di sabbia nuova. Anche in questo caso il legante Cordis presenta un comportamento migliore nelle diverse condizioni di mantenimento.

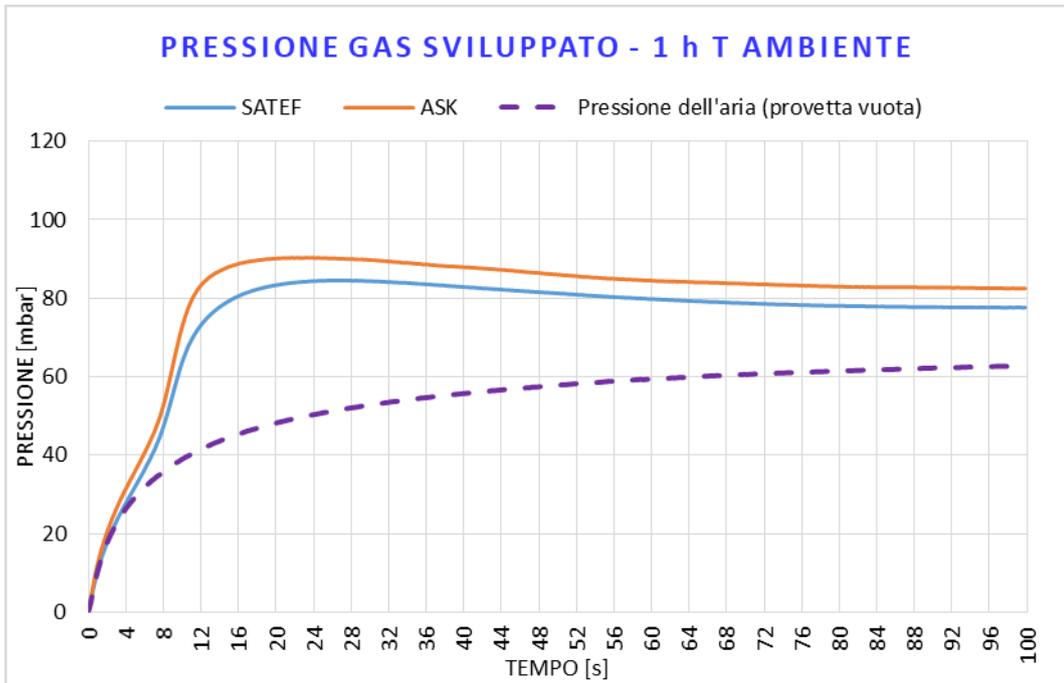


Figura 53 Pressione di gas sviluppato dopo 1 h a T ambiente da campioni di sabbia rigenerata

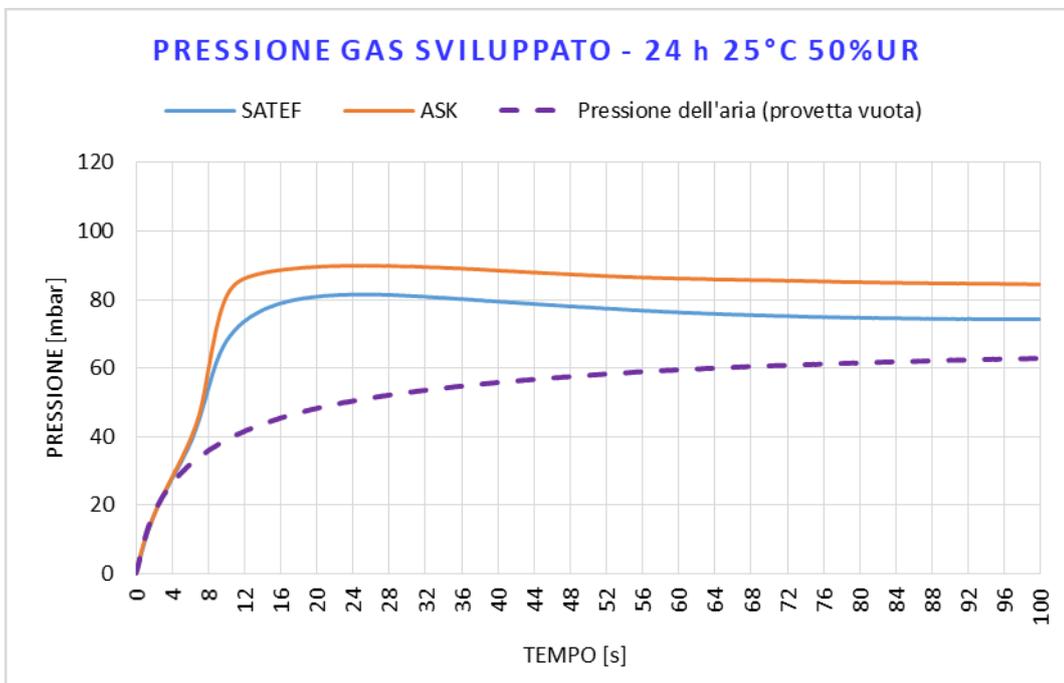


Figura 54 Pressione di gas sviluppato dopo 24 h a 25°C 50%UR da campioni di sabbia rigenerata

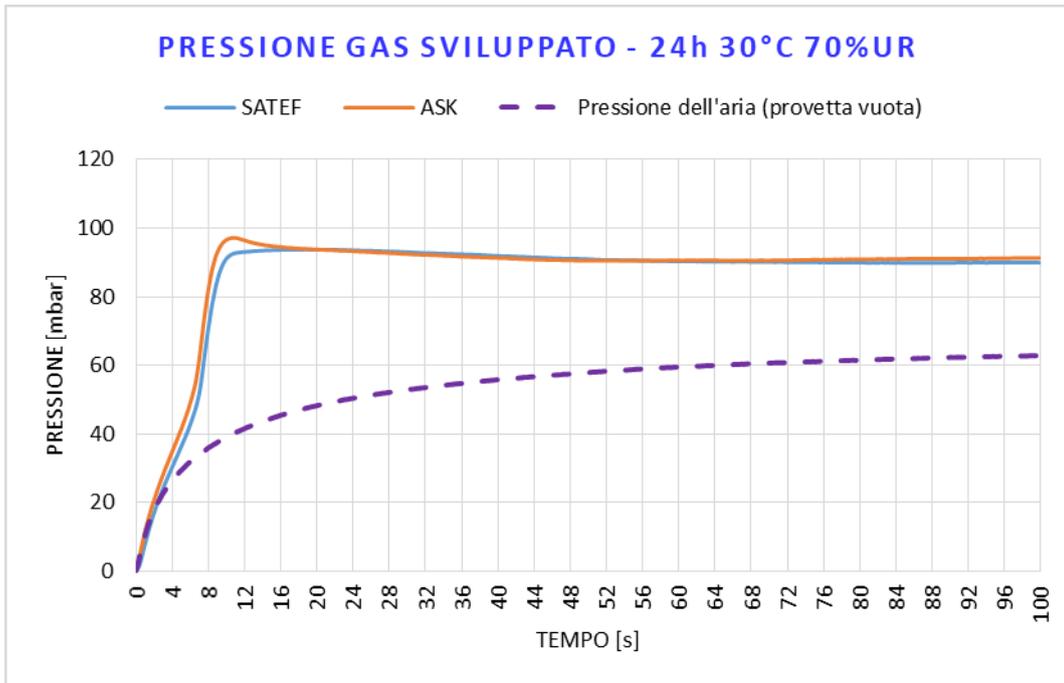


Figura 55 Pressione di gas sviluppato dopo 24 h a 30°C 70%UR da campioni di sabbia rigenerata

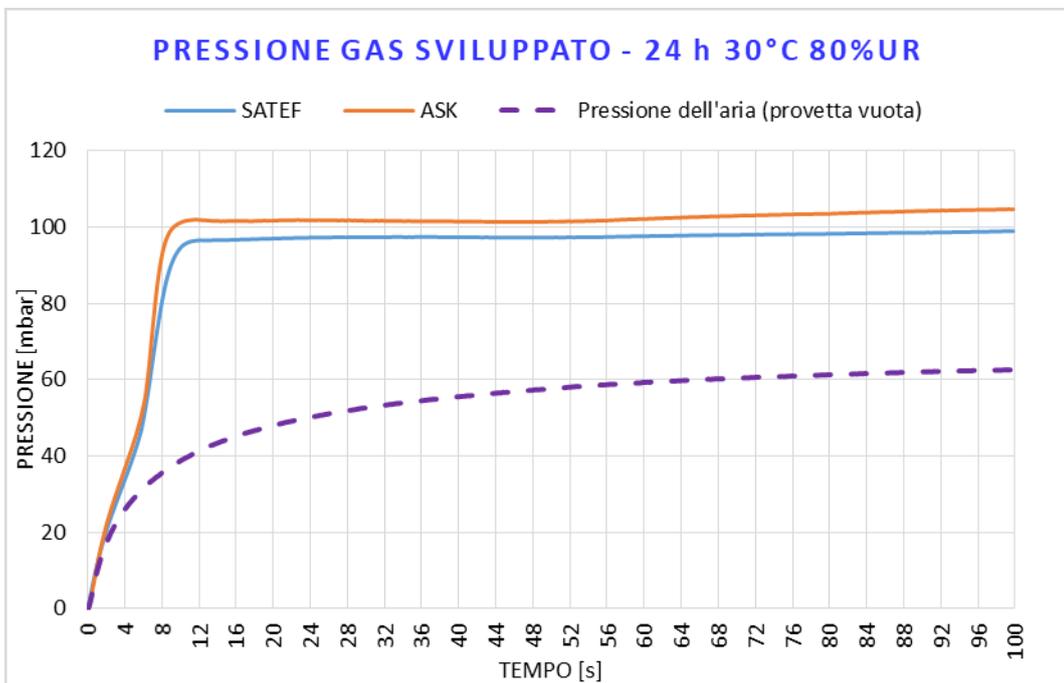


Figura 56 Pressione di gas sviluppato dopo 24 h a 30°C 80%UR da campioni di sabbia rigenerata

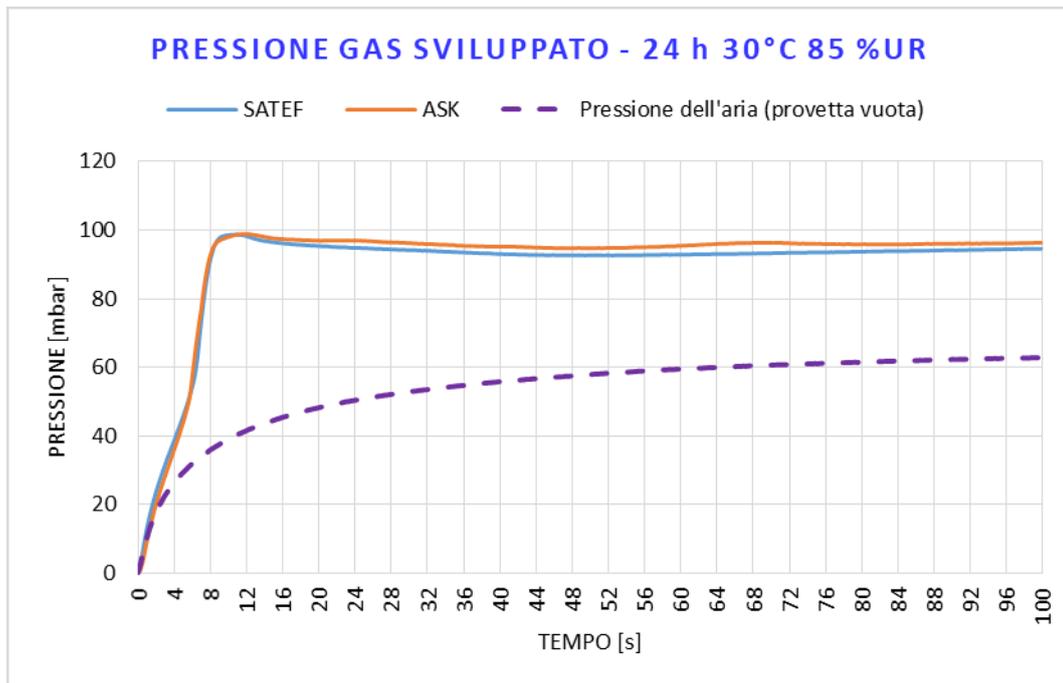


Figura 57 Pressione di gas sviluppato dopo 24 h a 30°C 85%UR da campioni di sabbia rigenerata

Per quanto riguarda lo sviluppo di gas, la cui pressione è mostrata nei grafici delle Figure 53, 54, 55, 56 e Figura 57, i dati sono coerenti con quelli precedenti, confermando la validità del legante Cordis. All'aumentare della temperatura e dell'umidità si osserva un aumento della pendenza del tratto iniziale e della quantità di gas. Ad un dato tempo preso a riferimento, fissato a 10s, si osserva come la pressione del gas rilasciato aumenti con l'aumento dell'UR in modo più marcato per il Cordis, che passa da 60 mbar al 50% di UR sino a 100 mbar all'80% di UR, rispetto all'Inotec, la quale pressione si assesta rapidamente al valore massimo riscontrato di 100 mbar circa già con il 70% di UR.

È interessante anche il confronto tra la resistenza a flessione dei campioni di Cordis di sabbia nuova e rigenerata, mostrato nel grafico di Figura 58. Dopo 1 h a T ambiente e 24 h a 25°C 50% UR si osserva un miglioramento della resistenza a flessione del 10% con la sabbia rigenerata. Il motivo per cui si ottiene questo risultato è che la sabbia rigenerata presenta ancora una certa quantità di legante residuo: mantenendo le stesse proporzioni di sabbia/legante/additivo si ottiene una miscela a maggior contenuto di legante, per cui la resistenza a flessione aumenta, in accordo con quanto presentato nel Capitolo 3.

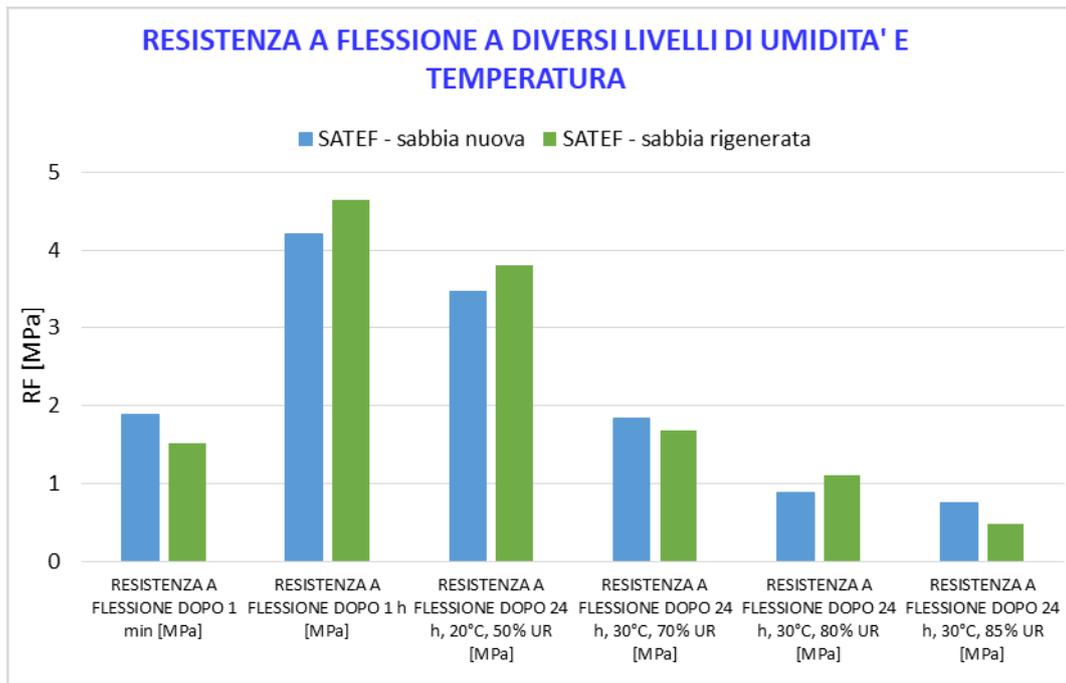


Figura 58 Resistenza a flessione dei campioni di Cordis con sabbia nuova e rigenerata a diverse condizioni di temperatura e UR%

5.3. Simulazione di stoccaggio

Dopo aver caratterizzato il comportamento dei leganti in ambiente quanto possibile controllato, si è deciso di verificare la validità del metodo di stoccaggio adottato in azienda. In questo caso, sulla base delle prove precedentemente illustrate, si è scelto di utilizzare solamente il legante Cordis per la formatura delle barrette. Le barrette sono state poste su un carrello di acciaio con diversi ripiani rivestiti da un tappetino in gomma, su cui ne è a sua volta appoggiato uno in gommapiuma per ammortizzare eventuali urti che potrebbero rompere le anime. Il carrello è stato posizionato all'interno del magazzino anime, la cui umidità interna è regolata da un deumidificatore e la circolazione dell'aria è garantita dalla presenza di ventilatori. Le condizioni climatiche del magazzino sono però variabili, a causa delle continue aperture/chiusure delle porte per l'immissione ed uscita delle anime.

Per capire quanto la variabilità delle condizioni climatiche influisca sul comportamento dei leganti, i provini sono stati mantenuti in magazzino per 28 giorni, effettuando le tre prove di caratterizzazione ogni giorno, ed ampliando la frequenza delle prove nell'intervallo da 1 a 72 ore, in quanto è il tempo di stoccaggio tipico delle anime.

La prova dei 28 giorni è stata effettuata con barrette di sabbia nuova, mentre con i campioni di sabbia rigenerata sono stati caratterizzati da 1 a 72 ore di stoccaggio.

5.3.1. Risultati ottenuti con sabbia nuova

Dai grafici delle Figure 59 e 60 si possono osservare gli andamenti antitetici della RF e dell'umidità dei campioni. Nelle prime 3 settimane di stoccaggio la tendenza all'assorbimento di umidità, evidenziata dalla linea rossa, è molto evidente, quindi appare chiaro che prolungare il mantenimento in magazzino risulta deleterio per le anime. Nei grafici sono riportate anche temperatura e UR% registrate dal termoisigrometro posto all'interno del magazzino: i dati raccolti confermano la variabilità delle condizioni

climatiche interne, in quanto la temperatura rientra in un intervallo ampio 19-34 °C e l'UR% tra il 20-35%, con picchi di 40°C e 45-50%UR nei mesi più caldi.

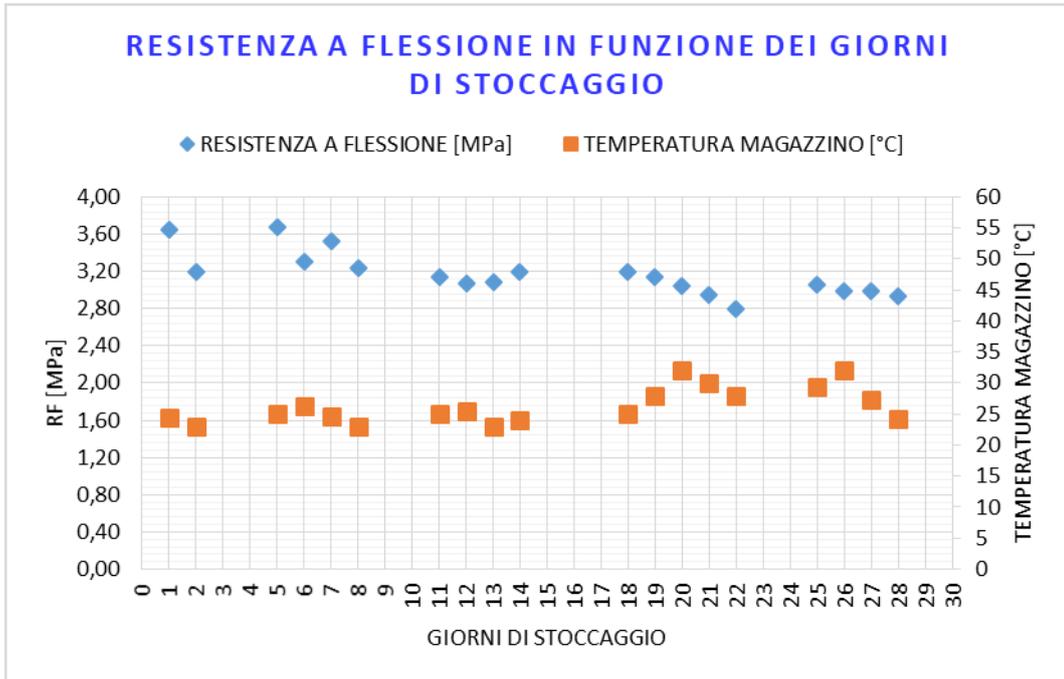


Figura 59 Resistenza a flessione e temperatura del magazzino in funzione dei giorni di stoccaggio

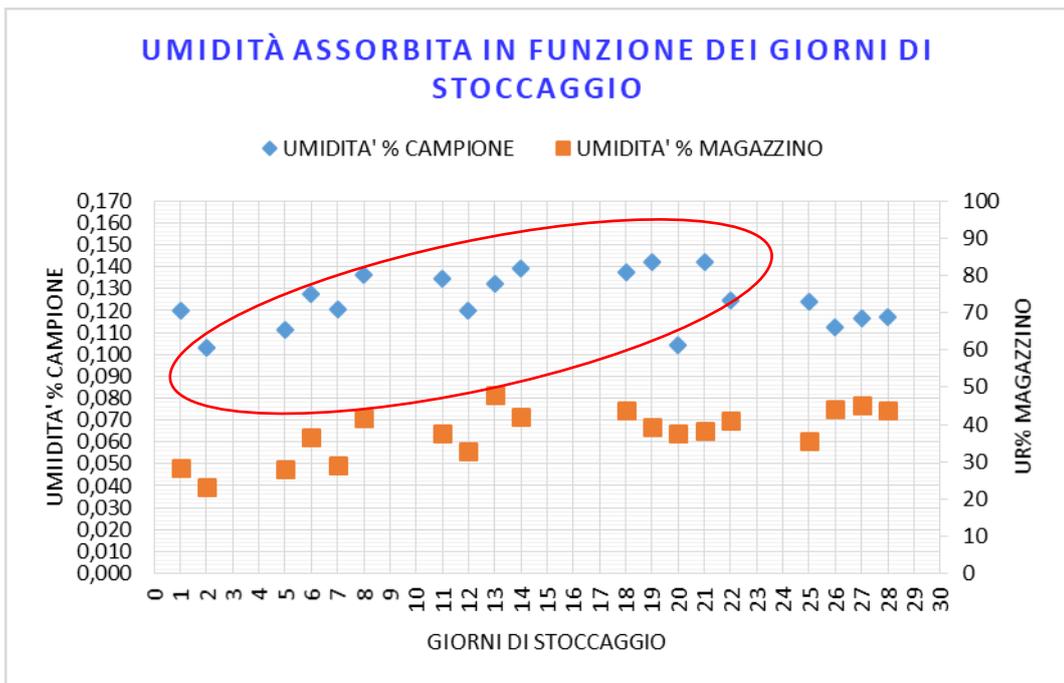


Figura 60 Umidità dei campioni in funzione dei giorni di stoccaggio

A questo punto si può osservare l'evoluzione dello sviluppo di gas dei campioni in Figura 61, nel cui grafico sono stati riportati i valori di pressione e del tempo a cui si ha il cambiamento di pendenza e quindi il ginocchio del grafico della pressione. È stato riscontrato un andamento crescente della quantità di gas sviluppato nell'arco dei 28 giorni,

fino ad un aumento del 14 % circa rispetto al valore iniziale. Ciò è in antitesi con i tempi, che vanno riducendosi, a favore di uno sprigionamento di gas più rapido. In Figura 62 è rappresentato anche il volume di gas calcolato. Anche in questo caso si osserva un aumento del volume di gas rilasciato, e un lieve peggioramento in termini di rapidità di sviluppo di gas.

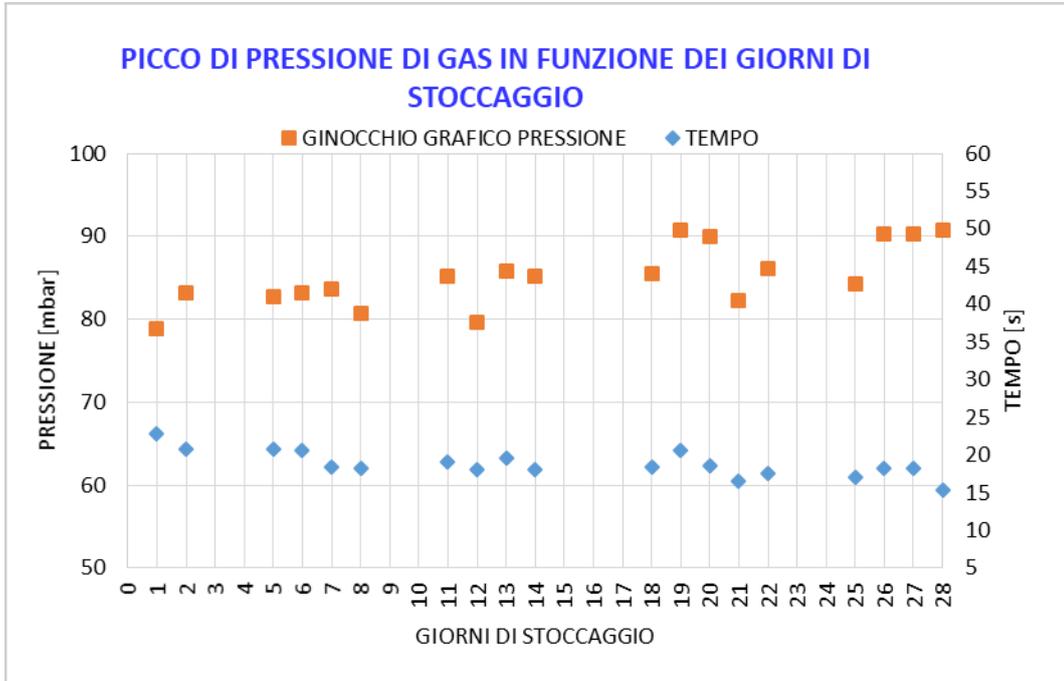


Figura 61 Pressioni e tempi di sviluppo di gas dei campioni in funzione dei giorni di stoccaggio

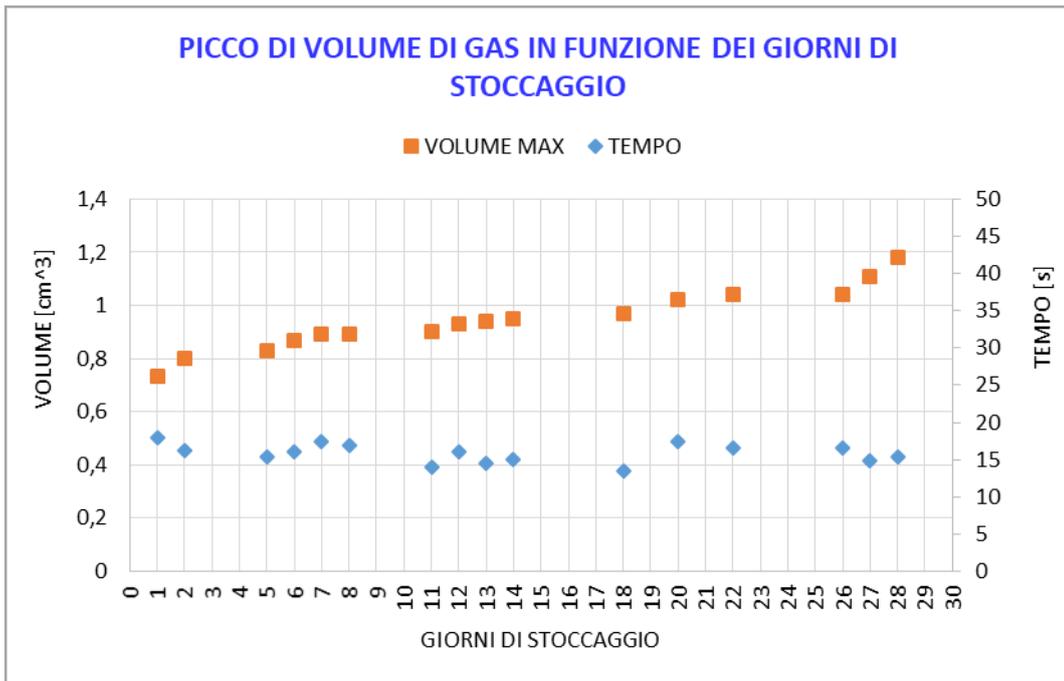


Figura 62 Volume massimo corrispondente alla pressione nel ginocchio e tempo di rilascio di gas dei campioni in funzione dei giorni di stoccaggio

Dopo aver dato una visione generale di ciò che succede ai campioni durante lo stoccaggio, si può ampliare l'intervallo di misurazione dalle 0 alle 72 successive alla formatura. I risultati delle caratterizzazioni sono riportati nei grafici seguenti. Dalle Figure 63 e 64 si vedono le

condizioni climatiche del magazzino: fra le 30 e le 72 ore si è osservato un brusco aumento dell'UR% registrata, a seguito di precipitazioni intense, che hanno innalzato l'umidità dell'aria. Questo ha avuto un effetto visibile sull'umidità dei campioni e sullo sviluppo di gas in Figura 65: non sono stati raggiunti però dei livelli di umidità tali da abbattere la resistenza a flessione.

Nelle prime ore dopo la formatura (1-8 circa) si osserva una diminuzione dell'umidità del campione: si suppone che tale comportamento sia dovuto al fatto che la barretta stia ancora rilasciando umidità presente al suo interno verso l'esterno.

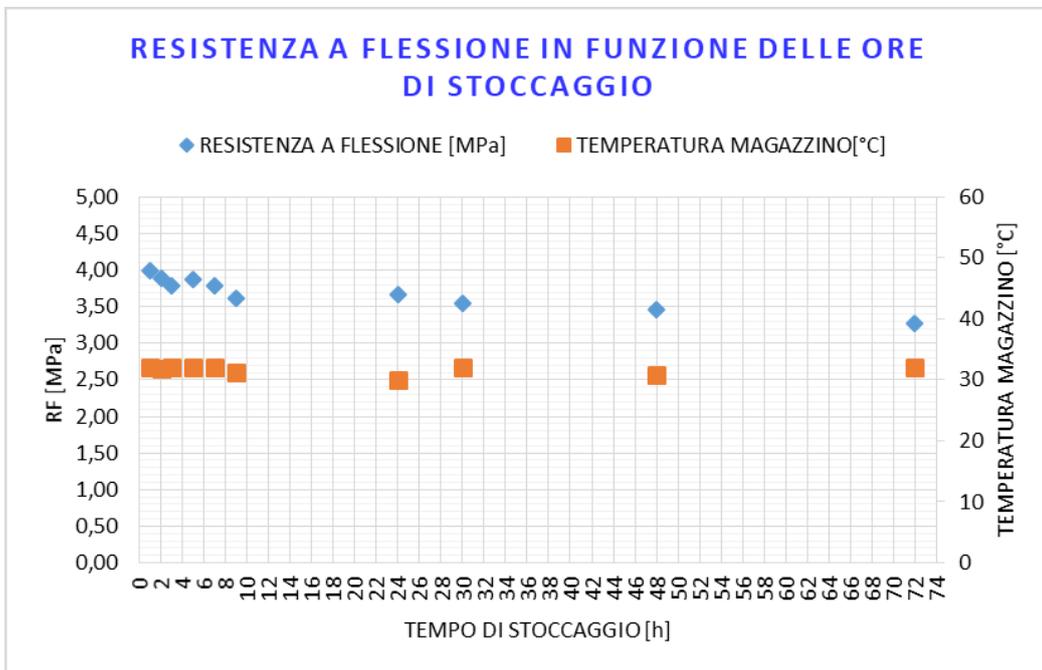


Figura 63 Resistenza a flessione e temperatura del magazzino in funzione delle ore di stoccaggio

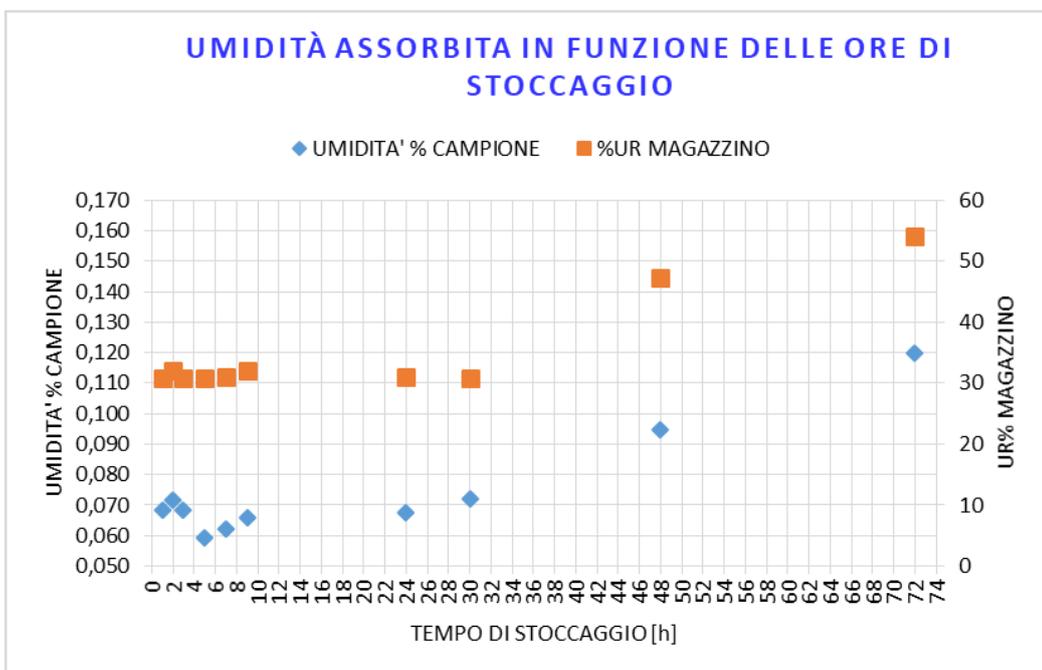


Figura 64 Umidità dei campioni e del magazzino in funzione delle ore di stoccaggio

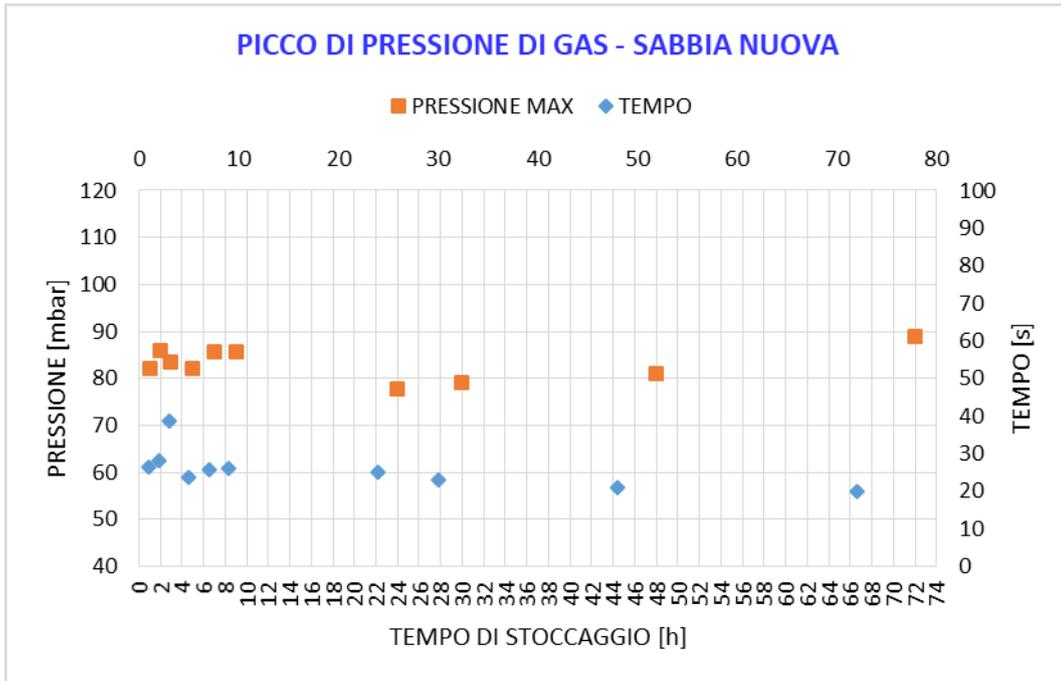


Figura 65 Sviluppo di gas dei campioni in funzione delle ore di stoccaggio

5.3.2. Risultati ottenuti con sabbia rigenerata

L'ultima prova descritta nel paragrafo precedente è stata ripetuta utilizzando barrette formate con sabbia rigenerata: anche in questo caso si osserva l'aumento dell'umidità dei campioni a causa delle condizioni climatiche sfavorevoli. I risultati relativi a RF, umidità e sviluppo di gas sono riportati nelle Figure 66, 67 e 68.

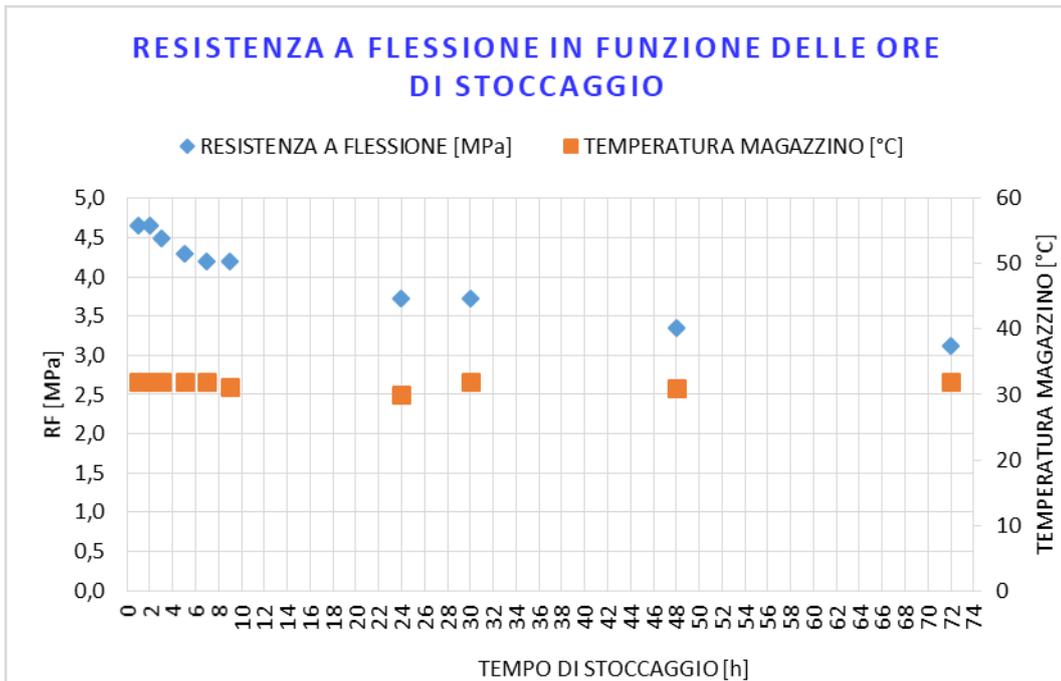


Figura 66 Resistenza a flessione in funzione delle ore di stoccaggio - sabbia rigenerata

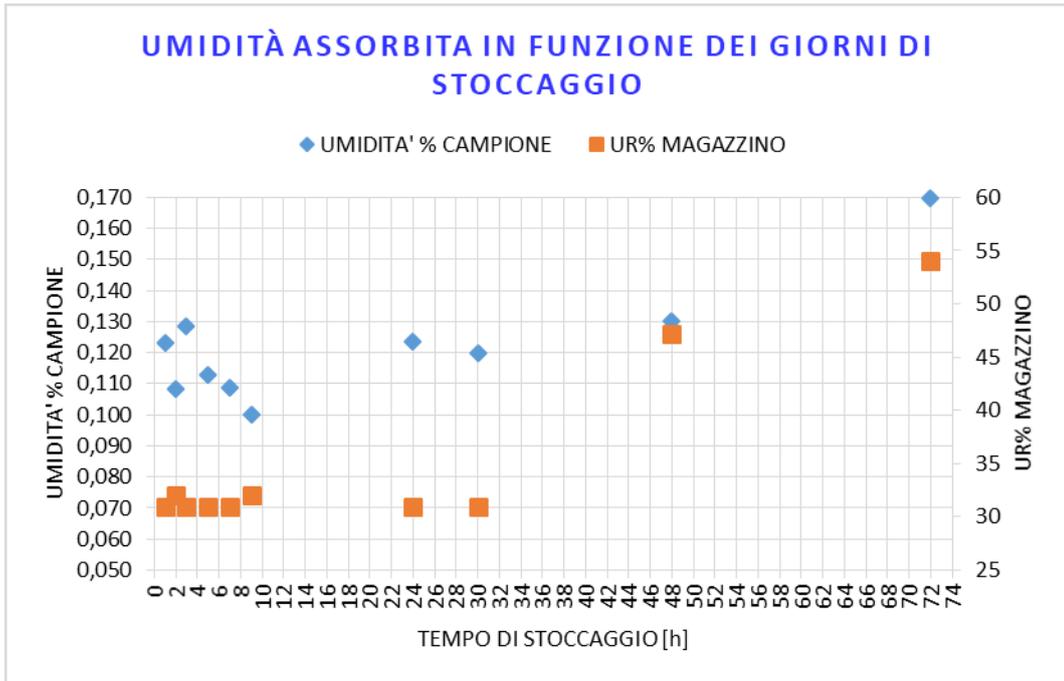


Figura 67 Umidità dei campioni e del magazzino in funzione delle ore di stoccaggio - sabbia rigenerata

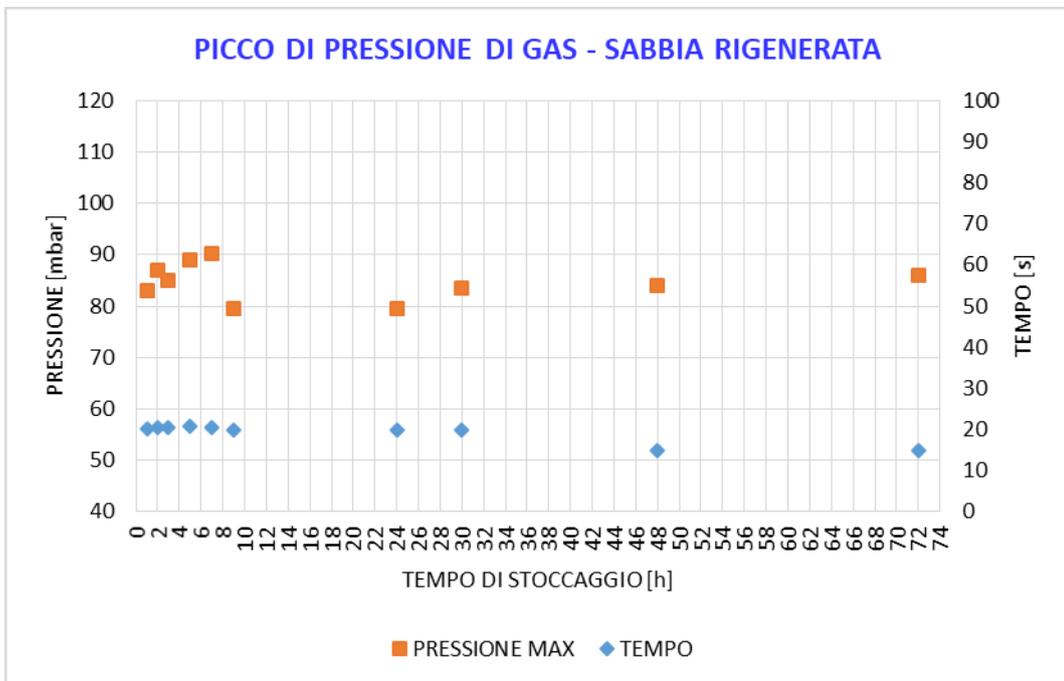


Figura 68 Sviluppo gas in funzione delle ore di stoccaggio - sabbia rigenerata

Osservando le Figure 66 e 67 si può notare che sebbene il contenuto di umidità iniziale dei campioni sia maggiore rispetto a quelli con sabbia nuova, la RF delle barrette di sabbia rigenerata è maggiore, proprio a causa della presenza del legante residuo. Anche in questo caso si osserva la perdita di umidità dei campioni nelle prime 8 ore dalla formatura, in modo coerente con i dati raccolti per i campioni di sabbia nuova. Allo stesso tempo, questo tipo di campioni patisce di più l'effetto dell'umidità: dallo sviluppo gas di

Figura 67 si nota che nelle ultime ore il ginocchio è localizzato intorno ai 12 s, dunque il rilascio di gas è molto rapido.

I provini formati con sabbia nuova sono stati mantenuti in magazzino contemporaneamente ai campioni di sabbia rigenerata, per cui le condizioni climatiche a cui sono stati sottoposti questi ultimi sono le stesse: l'influenza dell'innalzamento dell'umidità dell'aria è anche in questo caso marcata, soprattutto nei confronti dell'umidità dei campioni, che aumenta bruscamente, e dei tempi di sviluppo di gas, che si riducono ai 12 secondi circa.

5.4. Stoccaggio nei box di PP

Visti i limiti del magazzino anime, per evitare che queste siano esposte alle variazioni climatiche repentine e scarsamente prevedibili, è stato proposto l'utilizzo di box di polipropilene espanso PP (Figura 69) come contenitore per le anime, da riporre all'interno del magazzino. Il PP, essendo un polimero apolare, presenta delle ottime proprietà barriera nei confronti dell'acqua e quindi dell'umidità. Per verificare la validità di questa soluzione, le prove di stoccaggio di 72 ore sono state ripetute, sia con campioni di sabbia nuova che di sabbia rigenerata. All'interno di ogni box sono stati posizionati, oltre ai campioni, due sacchetti di gel di silice, noto materiale disidratante ed assorbente.



Figura 69 Box di PP espanso

5.4.1. Risultati ottenuti con sabbia nuova

Come per le prove precedenti, i grafici riportano i risultati ottenuti in termini di resistenza a flessione (Figura 70), umidità dei campioni (Figura 71) e sviluppo di gas (Figura 72). Si può evidenziare una certa stabilità dei valori all'interno di un intervallo ristretto, soprattutto per quanto riguarda l'umidità (evidenziata nel grafico da un'interpolazione lineare dei valori di umidità durante le ore di stoccaggio) e lo sviluppo di gas: ciò è possibile isolando i campioni dall'ambiente esterno. In particolare i dati relativi all'umidità appartengono all'intervallo $0,100\% \pm 0,01\%$, mentre i dati di pressione di gas all'intervallo $85\text{mbar} \pm 5\text{ mbar}$.

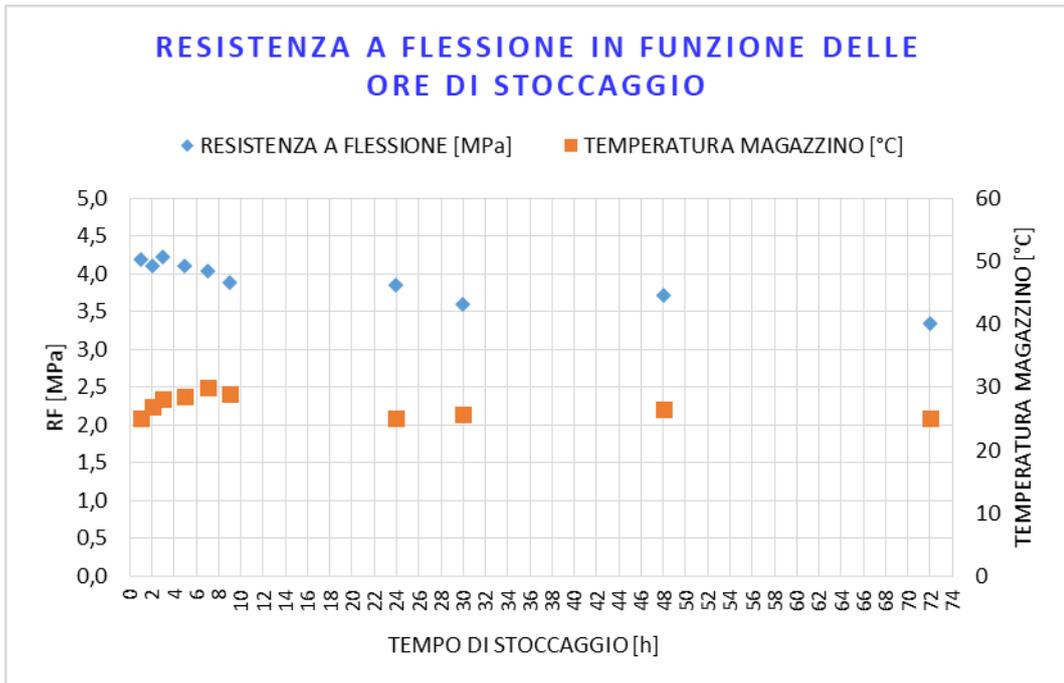


Figura 70 Resistenza a flessione in funzione delle ore di stoccaggio in box di PP

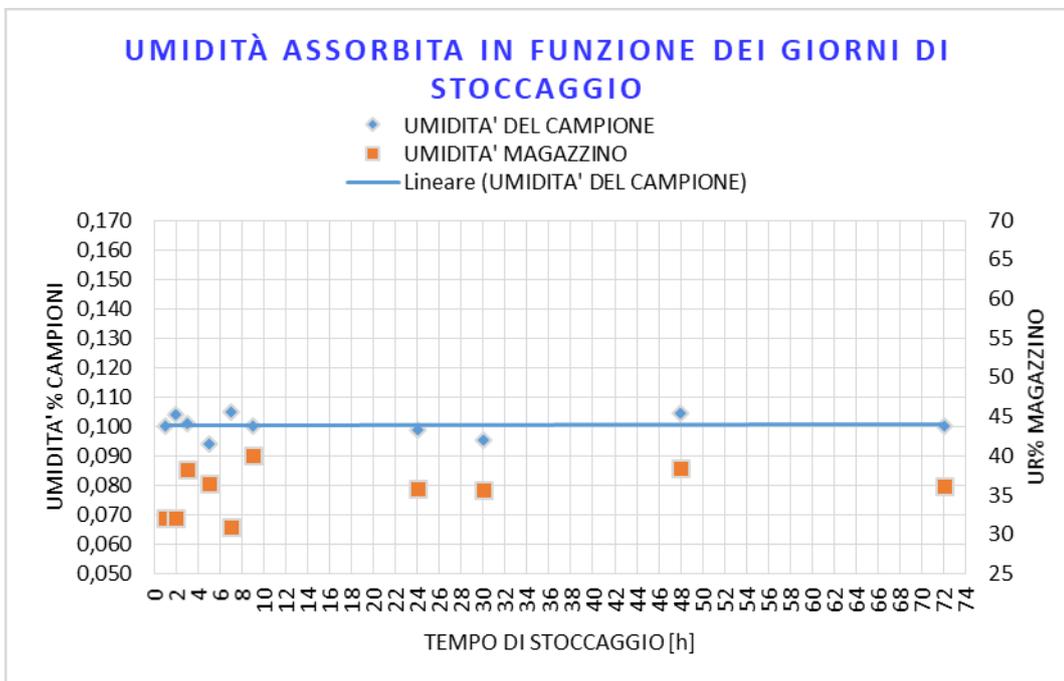


Figura 71 Umidità dei campioni e del magazzino in funzione delle ore di stoccaggio in box di PP

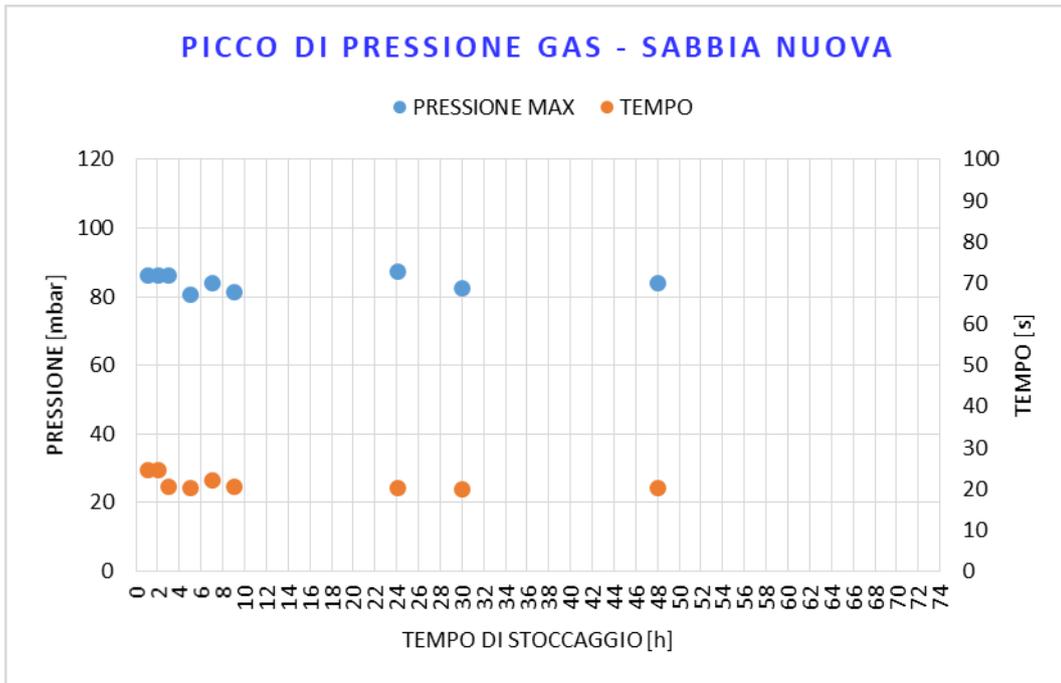


Figura 72 Sviluppo gas in funzione delle ore di stoccaggio in box di PP

5.4.2. Risultati ottenuti con sabbia rigenerata

Anche per la sabbia rigenerata i dati raccolti indicano una stabilizzazione dei valori di umidità e sviluppo di gas in intervalli ristretti: il contenuto di umidità dopo 1 h dalla formatura in questo caso può essere trascurato, in quanto si discosta molto dalla media degli altri valori. Ciò è dovuto alla variabilità dei campioni in quanto il processo di formatura è manuale.

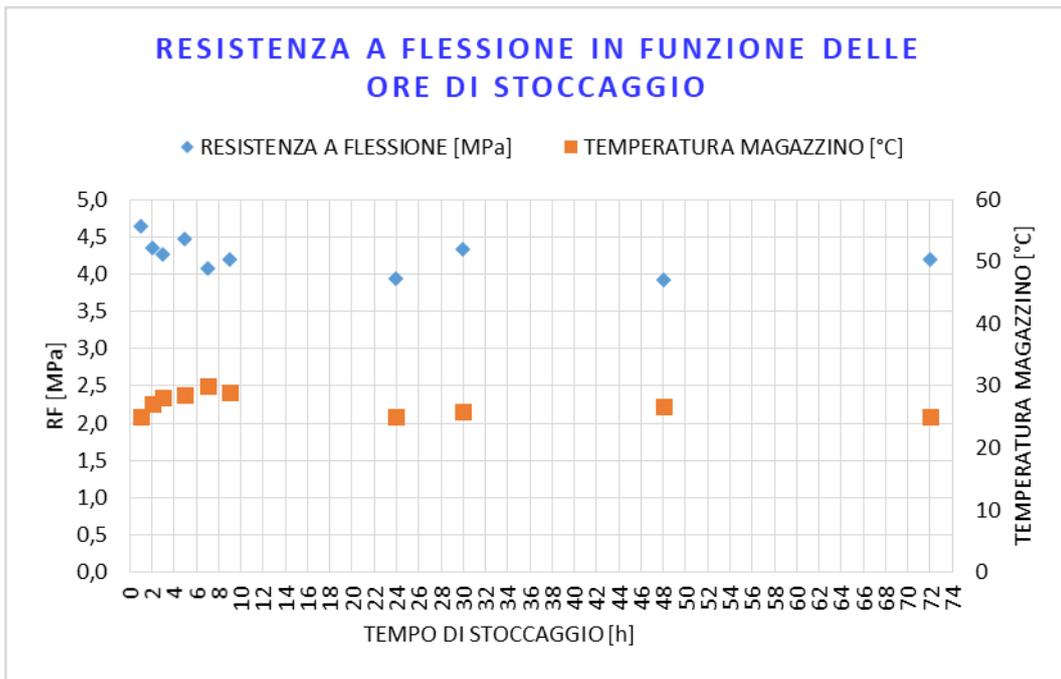


Figura 73 Resistenza a flessione in funzione delle ore di stoccaggio in box di PP – sabbia rigenerata

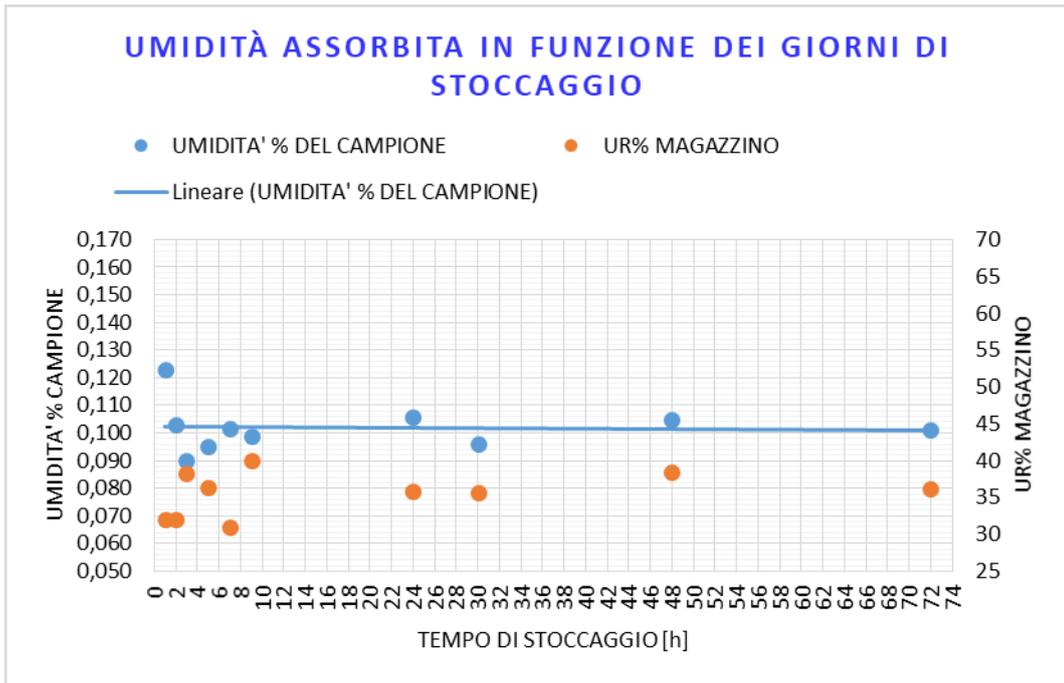


Figura 74 Umidità dei campioni e del magazzino in funzione delle ore di stoccaggio in box di PP – sabbia rigenerata

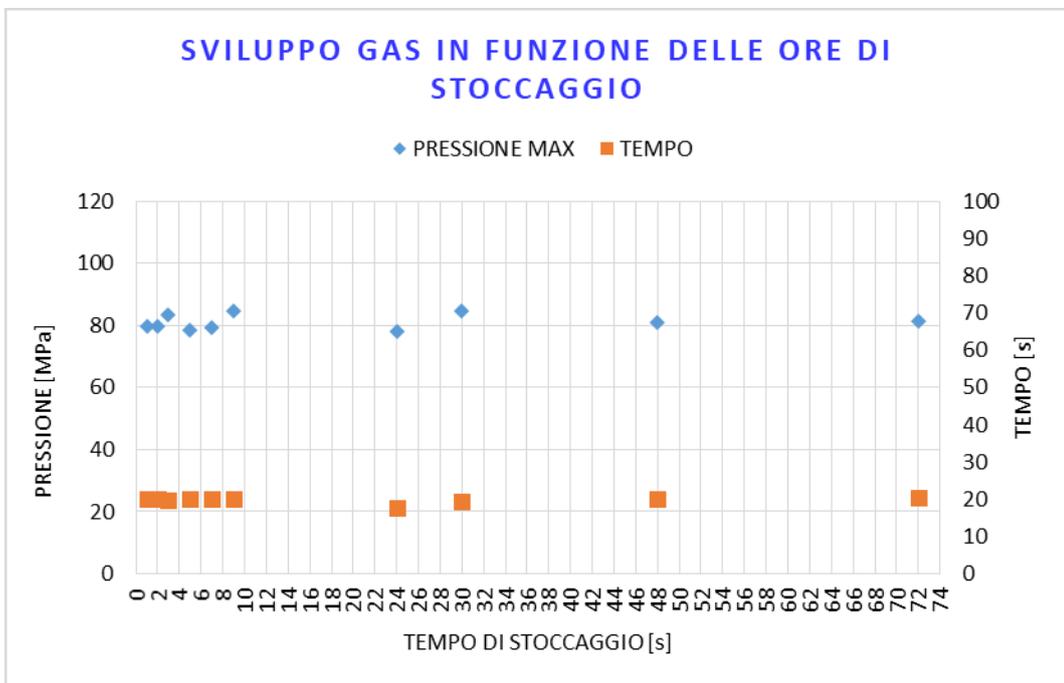


Figura 75 Sviluppo di gas in funzione delle ore di stoccaggio in box di PP – sabbia rigenerata

5.5. Comportamento dopo trattamento termico

Verificata la validità dei box di PP, si è pensato a come ridurre ulteriormente il contenuto di umidità delle anime.

Dall'osservazione pratica durante la colata, è stato stabilito un limite di rilascio di umidità da parte delle anime dello 0,110% oltre il quale si osservano delle ribolliture nel getto. L'obiettivo è quindi quello di mantenere il livello di umidità al di sotto di questo limite già nella fase di formatura, e nel caso ciò non fosse possibile effettuando un post-trattamento.

Durante il lavoro di tesi sono state effettuate delle prove per confrontare due tipologie di trattamento termico, effettuabili sulle anime: essiccamento in stufa e essiccamento in microonde.

- Asciugatura in forno a muffola: 5 minuti a 250°C
- Asciugatura in microonde: 3 e 4 minuti a 3200W

I tempi e le temperature/potenza di trattamento sono state stabilite sperimentalmente, scegliendo il miglior compromesso tra velocità del processo e applicabilità ai fini della produzione, contenuto di umidità finale e resistenza a flessione dei campioni.

I trattamenti termici sono stati effettuati dopo aver mantenuto i campioni alle seguenti condizioni di umidità e temperatura:

- 1 h a 25°C 35% UR – T ambiente (UR = Umidità Relativa)
- 24 h a 25°C 35% UR
- 24 h a 25°C 50% UR
- 24 h a 30°C 70% UR
- 24 h a 30°C 85% UR

Successivamente ai trattamenti termici sono state effettuate misure di resistenza a flessione, umidità e sviluppo gas. Le prove sono state condotte esclusivamente con barrette di sabbia nuova.

5.5.1. Risultati ottenuti con sabbia nuova

I risultati di questa prova possono essere descritti confrontando le misure di resistenza a flessione, umidità e sviluppo gas ottenute per ogni condizione di partenza.

Per quanto riguarda la resistenza a flessione, i grafici riportati nelle Figure 76, 77, 78, 79 e 80 presentano immediatamente una prima differenza fra il microonde e la muffola: con il primo le proprietà meccaniche restano pressoché invariate per condizioni di partenza favorevoli, e per condizioni di partenza critiche come quelle di Figura 79 e Figura 80 se ne osserva un netto miglioramento, grazie ad una "riattivazione" della fase di condensazione. I ponti leganti fra i grani di sabbia si ricostituiscono, andando a migliorare la resistenza meccanica del campione. Per quanto riguarda situazioni di partenza intermedie come quella di Figura 78, si osserva un lieve miglioramento dopo il trattamento in forno a microonde.

Con il riscaldamento in forno a microonde, le temperature raggiunte sulla superficie delle anime sono decisamente più basse: nei casi di partenza favorevoli, non si superano gli 80-90°C, nei casi in cui l'umidità dei campioni è in partenza elevata (>0,200% in peso) si raggiungono i 100-110°C in superficie. La temperatura dei campioni dopo il riscaldamento è stata misurata con un termometro a contatto.

Nel caso di utilizzo del forno a muffola, per i casi favorevoli e intermedi si ottiene un abbattimento della resistenza meccanica, probabilmente dovuto allo shock termico subito dai campioni. Bisogna partire da condizioni critiche per osservare un lieve miglioramento dopo il trattamento a 250°C.

Effettuando invece dei trattamenti in stufe a temperature più basse, intorno ai 110-120°C, ma i tempi si allungano notevolmente, comportando almeno due svantaggi principali: scarsa applicabilità in produzione, fattore importante, e rischio di riassorbimento dell'umidità in caso di mancanza di una ventilazione adeguata, ancor più difficilmente realizzabile per tempi più lunghi.

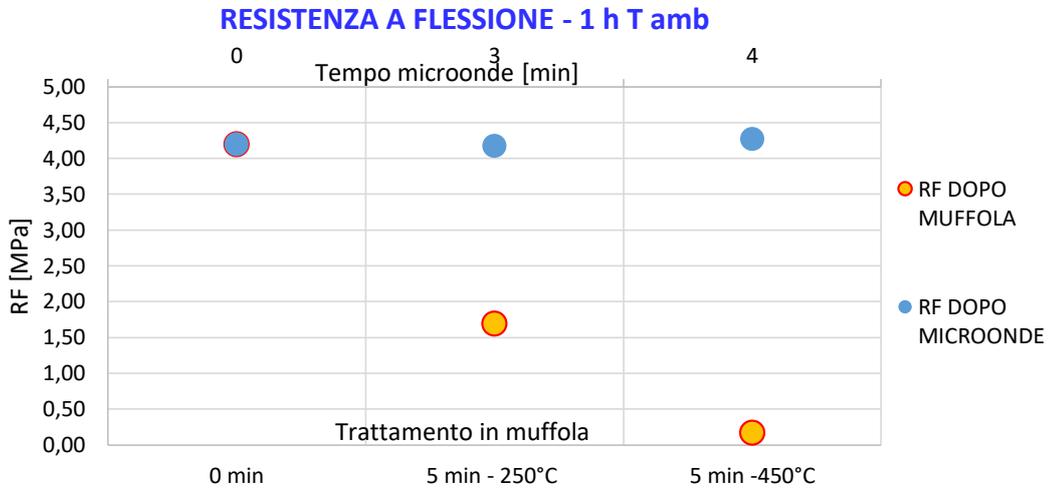


Figura 76 Resistenza a flessione - 1 h T amb

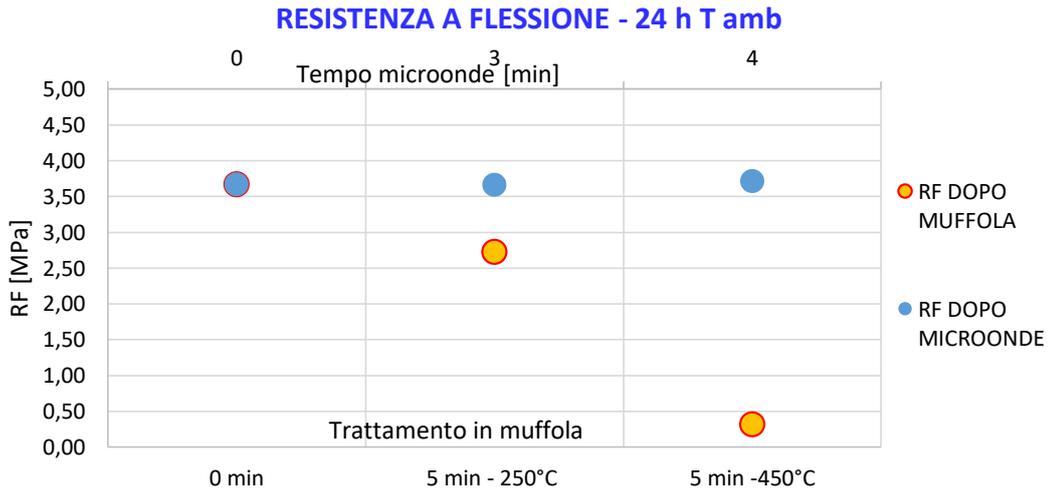


Figura 77 Resistenza a flessione - 24 h T amb

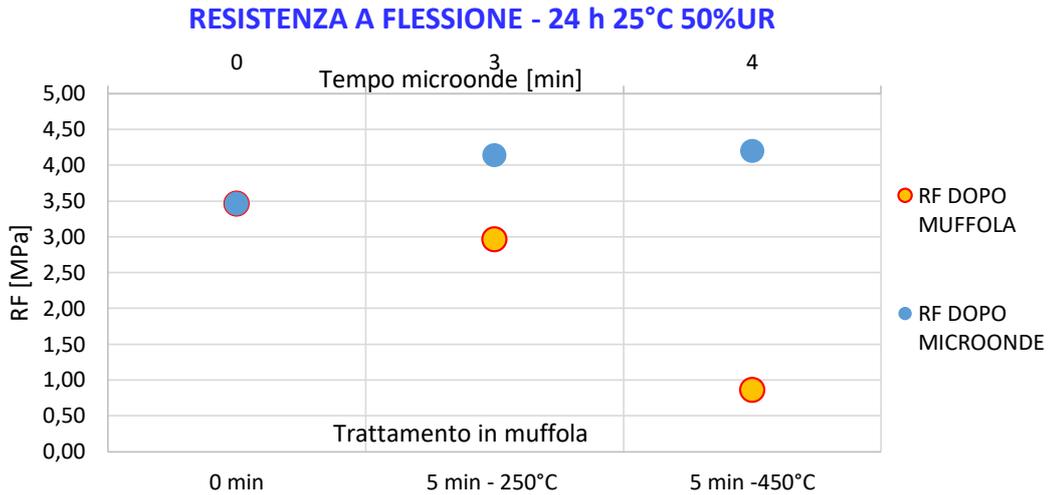


Figura 78 Resistenza a flessione - 24 h 25°C 50%UR

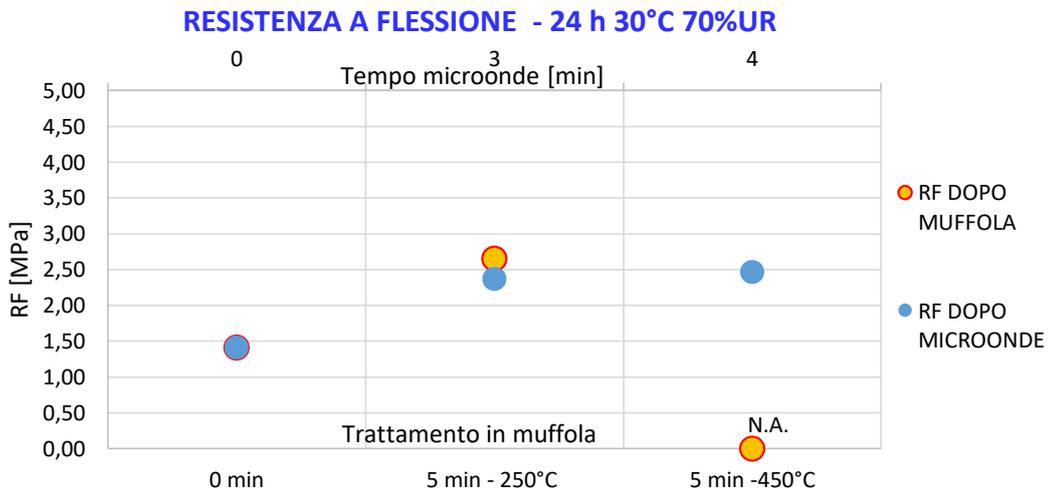


Figura 79 Resistenza a flessione 24 h 25°C 70%UR

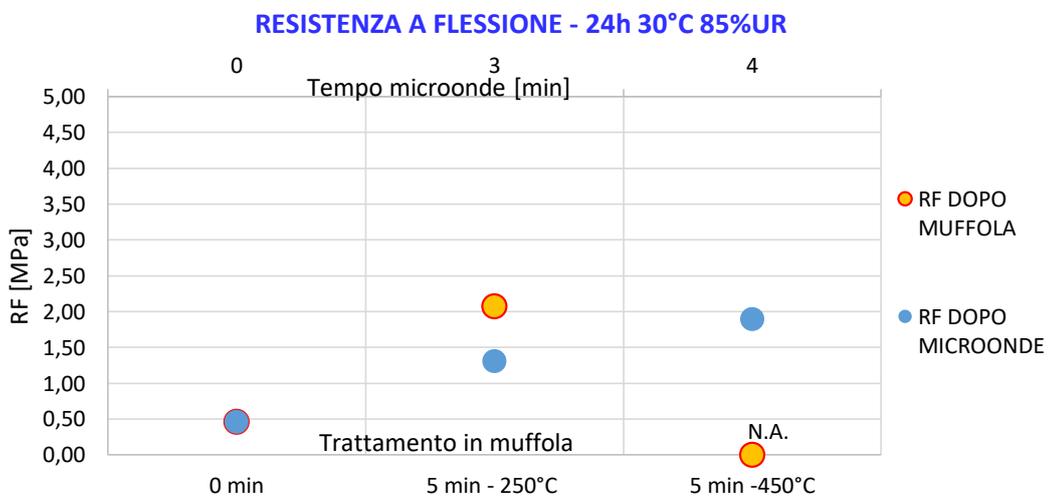


Figura 80 Resistenza a flessione 24 h 30°C 85%UR

Inoltre, nel caso di mantenimento a 30°C e 70%, dopo il trattamento a 450°C non è stato possibile registrare alcun dato, in quanto i campioni erano talmente danneggiati da rendere impossibile effettuare qualunque prova.

Per quanto riguarda l'umidità dei campioni, i risultati sono riportati nelle Figure 81, 82, 83, 84 e 85. Si può notare che entrambe le tipologie di trattamento consentono di ridurre notevolmente il contenuto di umidità nel caso di condizioni di partenza sfavorevoli, cioè per percentuali di umidità dei campioni superiori allo 0,110-0,120% in peso. Qualora i valori di partenza siano inferiori allo 0,110% in peso, non ci sarebbe necessità del trattamento, ma comunque si possono notare dei leggeri miglioramenti con l'utilizzo del forno a muffola. Si può concludere che per la riduzione del contenuto di umidità i due trattamenti sono quasi equivalenti, con un leggero vantaggio nell'utilizzo della muffola.

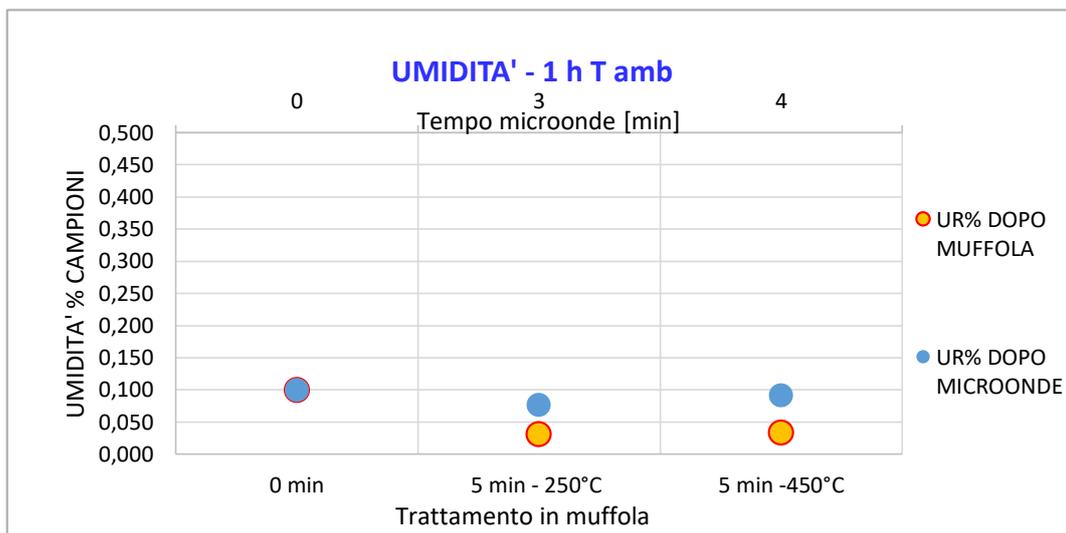


Figura 81 Umidità dei campioni - 1h T amb

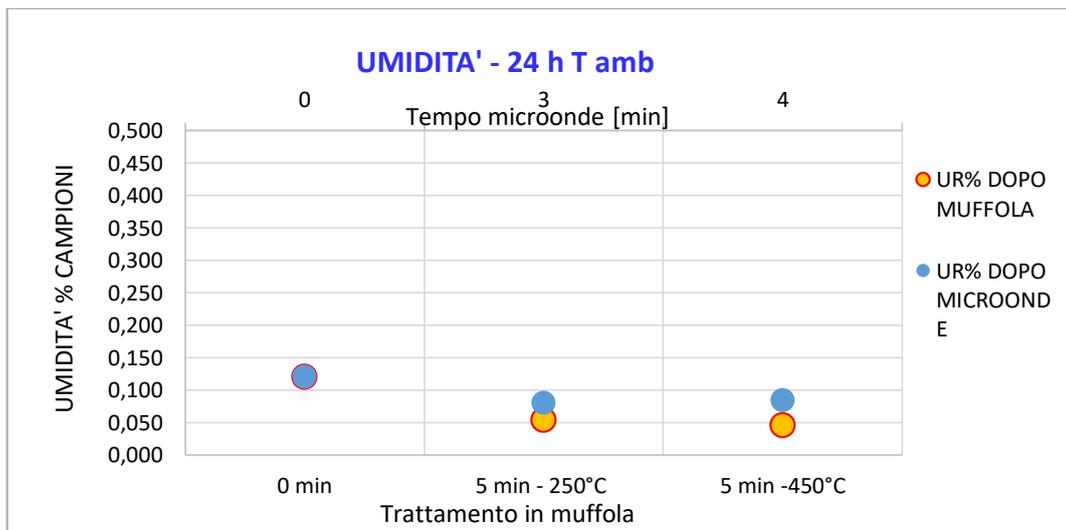


Figura 82 Umidità dei campioni - 24h T amb

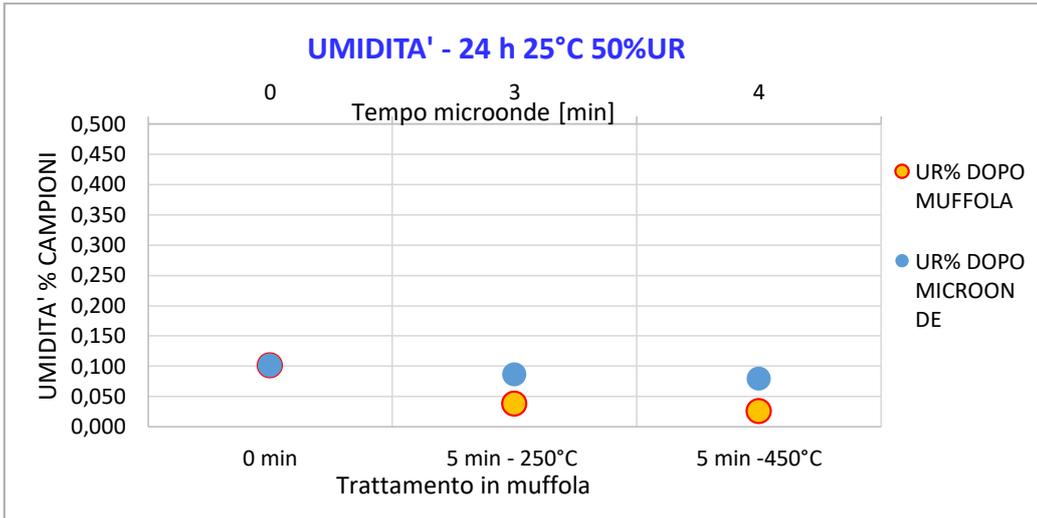


Figura 83 Umidità dei campioni - 24 h 25°C 50%UR

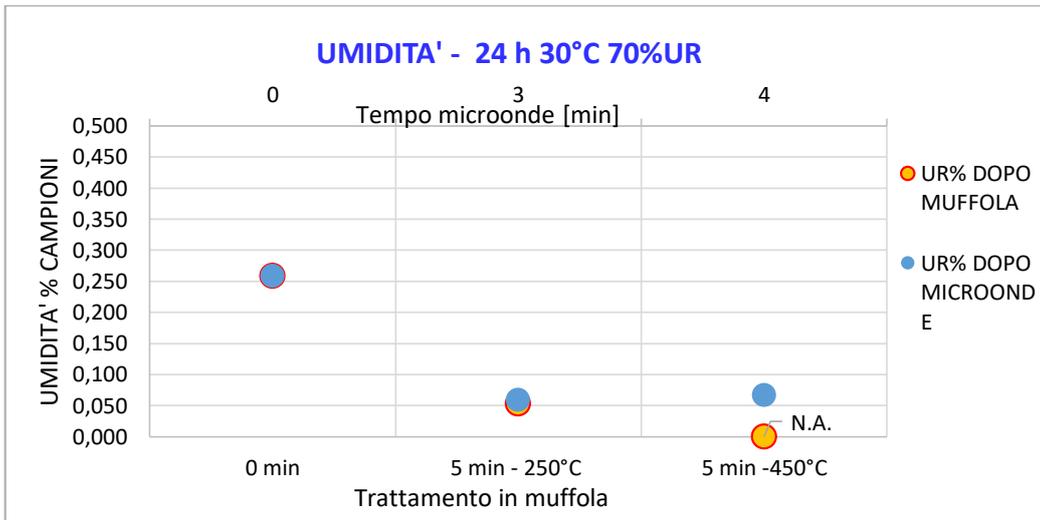


Figura 84 Umidità dei campioni - 24 h 30 °C 70%UR

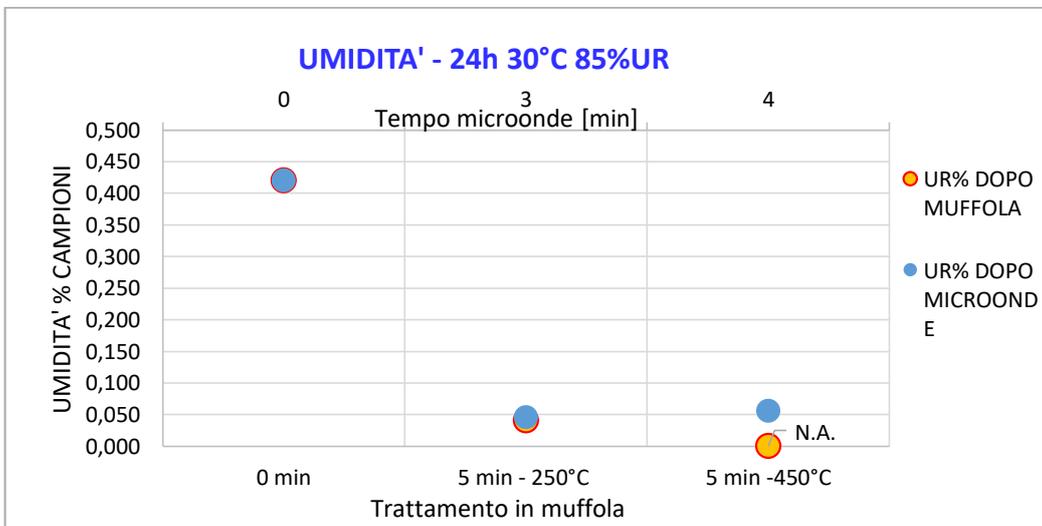


Figura 85 Umidità dei campioni 24 h 30°C 85%UR

Dai risultati dello sviluppo gas delle Figure 86, 87, 88, 89 e 90, si osserva che a seguito del trattamento termico, più che sulla quantità di gas sviluppato il maggiore effetto si ottiene sui tempi di raggiungimento del picco di pressione. Si riesce a ritardare lo sviluppo di gas dai 10-15 secondi così come riportato nelle Figure 89 e 90 ai 25-30 secondi. Questo è un fattore molto importante per quanto riguarda le ribolliture nei getti. L'effetto non è però apprezzabile per condizioni di partenza accettabili, come accaduto per la resistenza a flessione e l'umidità.

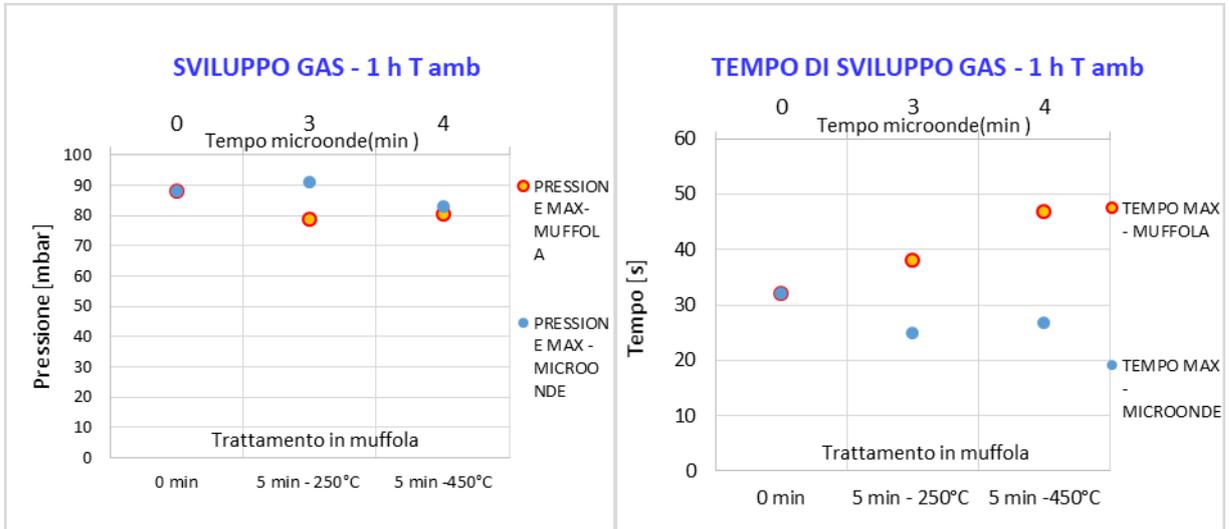


Figura 86 Sviluppo gas - 1 h T amb

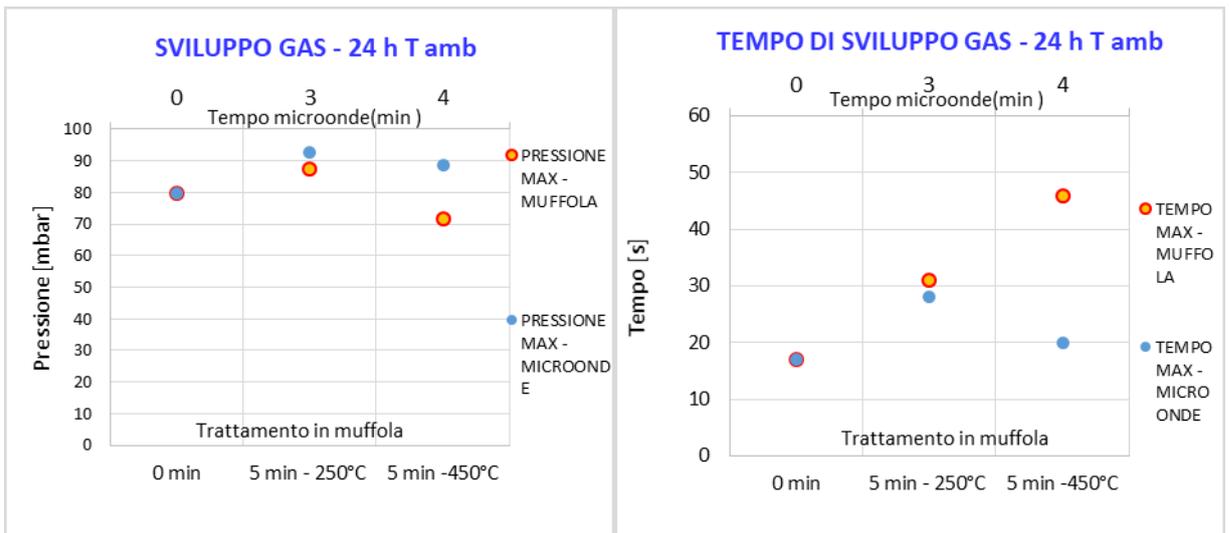


Figura 87 Sviluppo gas - 24 h T amb

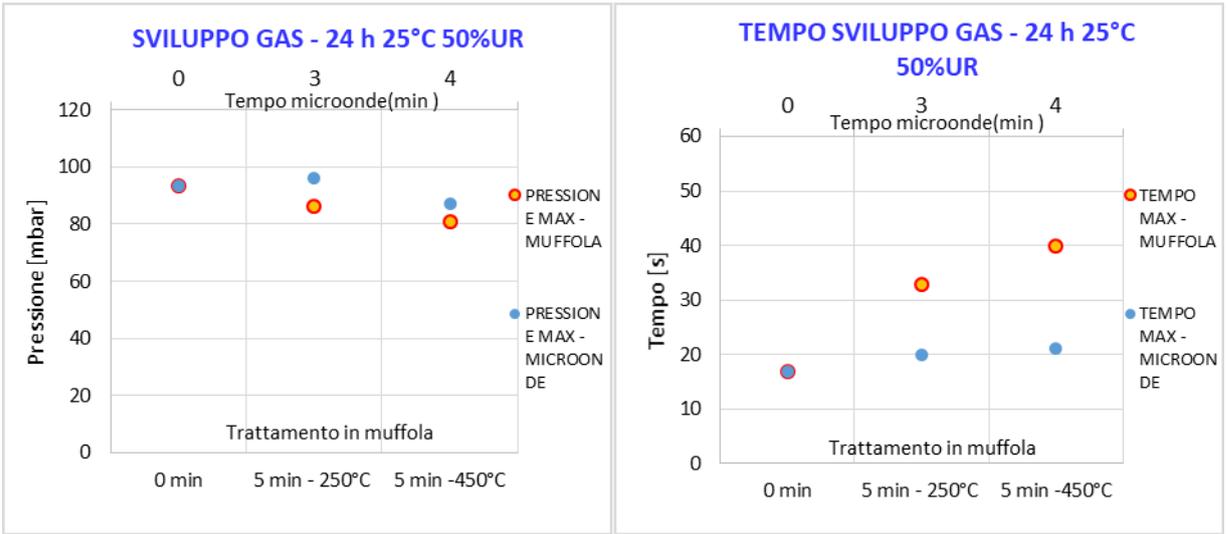


Figura 88 Sviluppo gas - 24 h 25°C 50%UR

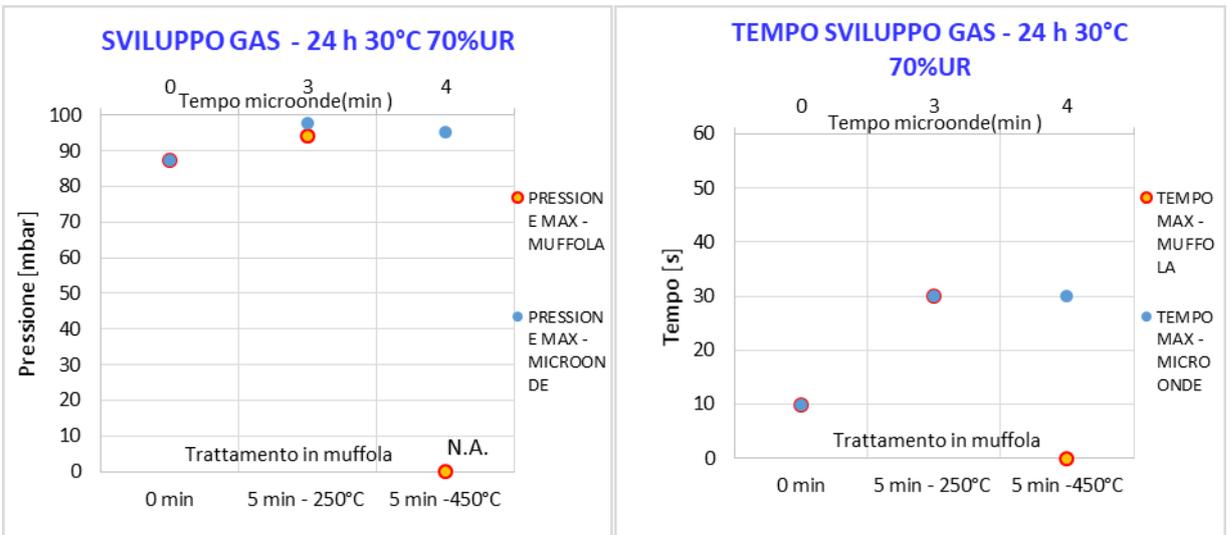


Figura 89 Sviluppo gas - 24 h 30°C 70%UR

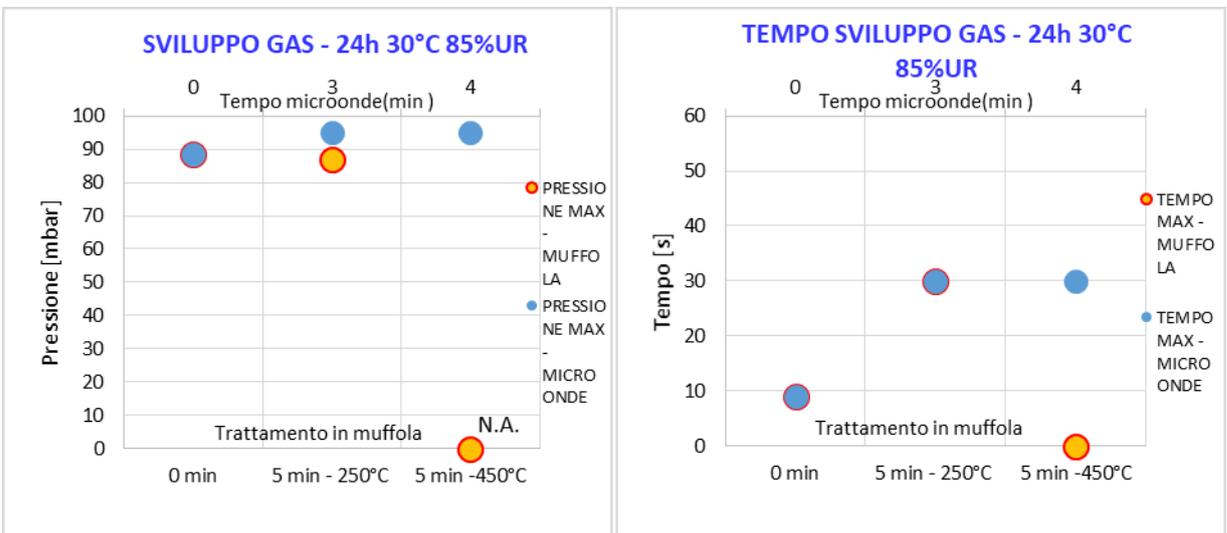


Figura 90 Sviluppo gas - 24 h 30°C 85%UR

Considerando nell'insieme le tre tipologie di risultati, si può concludere che il trattamento in forno a microonde permette di ridurre i danni causati dall'assorbimento di umidità mantenendo delle buone proprietà meccaniche, a differenza del forno a muffola che, pur avendo maggiore incidenza sulla riduzione di umidità e ritardo dello sviluppo di gas, abbatte la maneggiabilità dei campioni. In ogni caso, la temperatura di 450°C è da escludere in quanto i campioni dopo il trattamento si presentano estremamente friabili e con una colorazione che va verso il bruno, come mostrato in Figura 91.



Figura 91 Campioni dopo trattamento in forno a muffola a 450°C

Capitolo 6

6.1. Parte sperimentale II (anime)

La seconda parte del lavoro sperimentale svolto presso Teksid Aluminum è stato focalizzato sulla caratterizzazione delle anime prodotte in azienda. Ciò ha permesso di capire come varia il comportamento materiale in base alla geometria dell'anima.

In primo luogo si è deciso di indagare l'igroscopicità dell'anima in funzione della geometria e del tempo di stoccaggio, mediante delle misure di umidità. Dopo aver ottenuto ed analizzato i risultati della suddetta indagine, è stato possibile ridurre il campo di analisi alle geometrie su cui sono stati riscontrati i maggiori problemi in produzione, cioè alle intercapedini.

Dalle prove descritte nel Capitolo 5 sono stati registrati degli effetti positivi relativi allo stoccaggio in box di PP e al trattamento in forno a microonde, per cui si è ritenuto opportuno effettuare questi test anche sulle anime destinate alla produzione, per verificarne l'efficacia su quel tipo di geometria.

Per quanto riguarda il tipo di sabbia utilizzata, è stato inevitabile seguire le esigenze di produzione: la prima parte di caratterizzazione delle anime (paragrafo 6.2) è stata svolta utilizzando sabbia nuova, la seconda parte con sabbia rigenerata (paragrafi 6.3, 6.4).

In questo capitolo saranno descritte tutte le prove effettuate sulle seguenti tipologie di anime, mostrate in Figura 35: intercapedini superiori e inferiori, vani, condotti di aspirazione/scarico. Ogni dato mostrato nei risultati seguenti è stato estrapolato da una media di almeno 3 campioni.

6.2. Valutazione di igroscopicità

L'igroscopicità è stata valutata sulle anime prelevate dal reparto di formatura ed effettuando misure di umidità in funzione del tempo di stoccaggio, che è compreso tra 0 e 72 ore per le intercapedini, mentre per le altre tipologie di anime si sono eseguite anche misure di conferma dopo diversi giorni dalla formatura. Le anime sono state mantenute all'interno del magazzino anime, disposte su dei carrelli rivestiti da materassini di gommapiuma.

Come descritto nel Capitolo 4, i campioni sono ottenuti polverizzando parti di anime: dalle intercapedini si prendono una parte sottile (4 mm circa) ed una parte spessa (15 mm circa), dai vani una parte superficiale e una a cuore, dai condotti si preleva parte del collo.

Il grafico di Figura 92 riporta l'andamento dell'umidità contenuta nell'intercapedine superiore. Nei grafici seguenti è rappresentato un "Limite max" di umidità dello 0,110% in peso, valore al di sopra del quale si osservano delle ribolliture durante la colata.

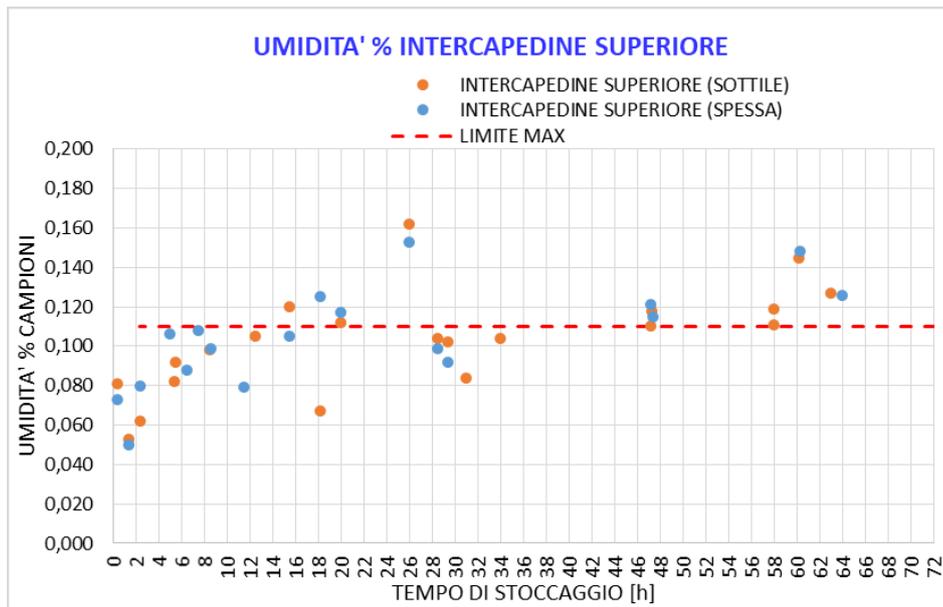


Figura 92 Umidità misurata in funzione delle ore di stoccaggio per l'intercapedine superiore della testa cilindri

Si osserva un andamento crescente iniziale, seguito da una stabilizzazione dei valori nel tempo, pericolosamente al di sopra del limite imposto. Si è notato inoltre che l'intercapedine inferiore ha un volume limitato ($0,56 \text{ dm}^3$) che porta ad un rapporto superficie/volume importante, per cui l'umidità assorbita dalle intercapedini raggiunge facilmente un equilibrio tra le zone più spesse e quelle più sottili.

Un andamento simile si osserva per le intercapedini inferiori, che presentano un volume di $0,66 \text{ dm}^3$, come mostrato nel grafico di Figura 93. In particolare, si osserva come l'andamento nel tempo della percentuale di umidità sia meno disperso rispetto ai valori osservati nell'intercapedine superiore, e ciò è particolarmente evidente per il campione sottile (in arancione nell'immagine) in cui la percentuale di umidità aumenta, inizialmente con un andamento di tipo logaritmico e divenendo poi asintotico orizzontale oltre le 26 ore di stoccaggio.

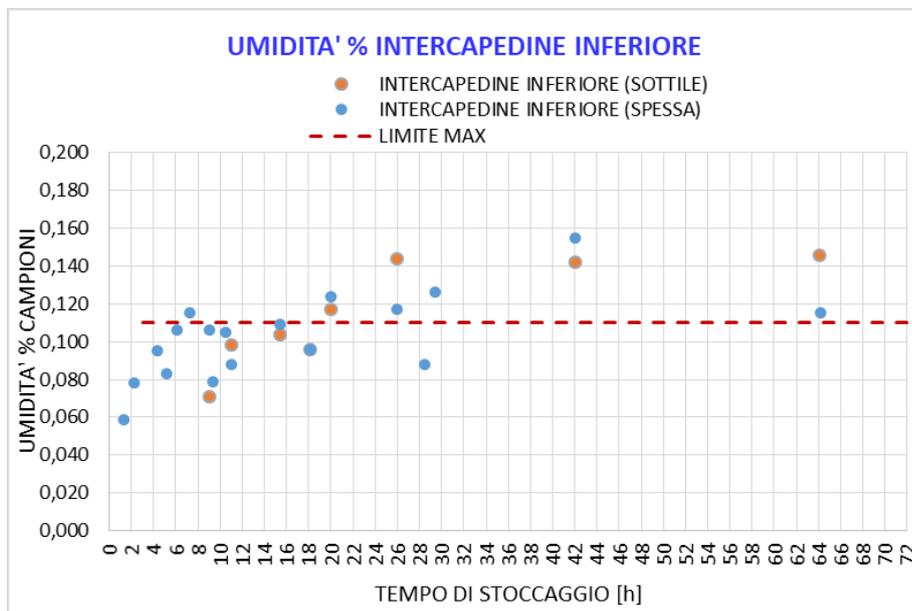


Figura 93 Umidità misurata in funzione delle ore di stoccaggio per l'intercapedine inferiore della testa cilindri

Dal grafico di Figura 94, che rappresenta l'andamento dell'umidità nei vani, si può notare quanto sia ampia la differenza tra i valori misurati nella parte più interna dell'anima rispetto a quella più esterna.

Il vano è un'anima molto voluminosa ($10,73 \text{ dm}^3$), avente massa di circa $17,17 \text{ kg}$: si intuisce che per ottenerne l'asciugatura completa subito dopo la formatura, bisognerebbe adottare delle tempistiche di gasaggio non sostenibili. Conseguentemente, si preferisce ottenere un guscio esterno ben solido lasciando che nelle prime ore dopo la formatura l'umidità contenuta all'interno dell'anima diffonda verso l'esterno. Ciò è facilitato dalla temperatura elevata che permane all'interno del materiale, a causa della bassa conducibilità termica. Nel momento in cui l'anima raggiunge la temperatura ambiente, si arriva ad una stabilizzazione del contenuto di umidità: per la parte a cuore si riscontrano sempre valori al di sopra del limite massimo, proprio perché l'umidità dopo il raffreddamento non riesce più a diffondere verso l'esterno. L'assorbimento di umidità dall'esterno è in ogni caso molto lento, a causa dello spessore elevato del vano.

Dal grafico in Figura 94 si osserva un andamento dell'UR interna al vano assimilabile a una curva esponenziale decrescente, con un asintoto orizzontale all'equilibrio ed un andamento tendenzialmente lineare nella zona esterna del vano

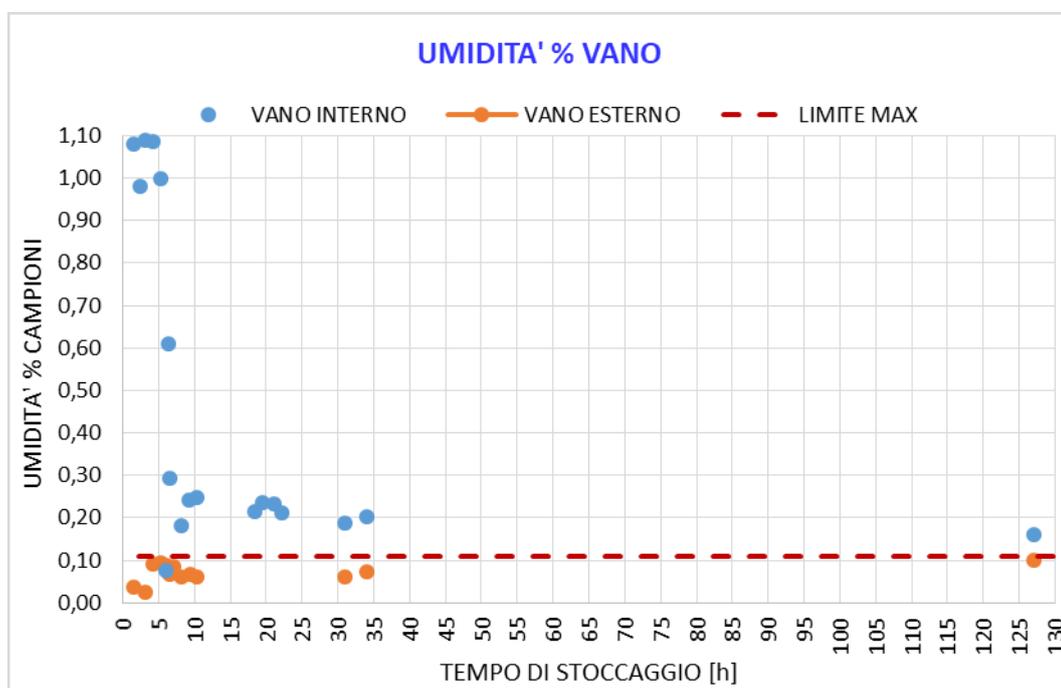


Figura 94 Umidità misurata in funzione delle ore di stoccaggio per il vano della testa GSE

Mentre per le intercapedini l'equilibrio si raggiunge per un contenuto di umidità maggiore rispetto a quello iniziale dell'anima "secca", per i vani avviene il contrario, proprio a causa del basso rapporto superficie/volume.

La Figura 95 riporta il comportamento dei condotti di aspirazione/scarico: si osserva una similitudine con le intercapedini, in quanto anche in questo caso il contenuto di umidità tende a crescere nel tempo, anche se in modo meno incisivo delle intercapedini, fino a raggiungere ed oltrepassare la 'zona rossa' di limite massimo dell'umidità dopo diversi giorni di stoccaggio. In questo caso il volume in gioco ($1,23 \text{ dm}^3$) e lo spessore (20 mm circa) sono

lievemente maggiori rispetto alle intercapedini, per cui l'assorbimento di umidità avviene più lentamente.

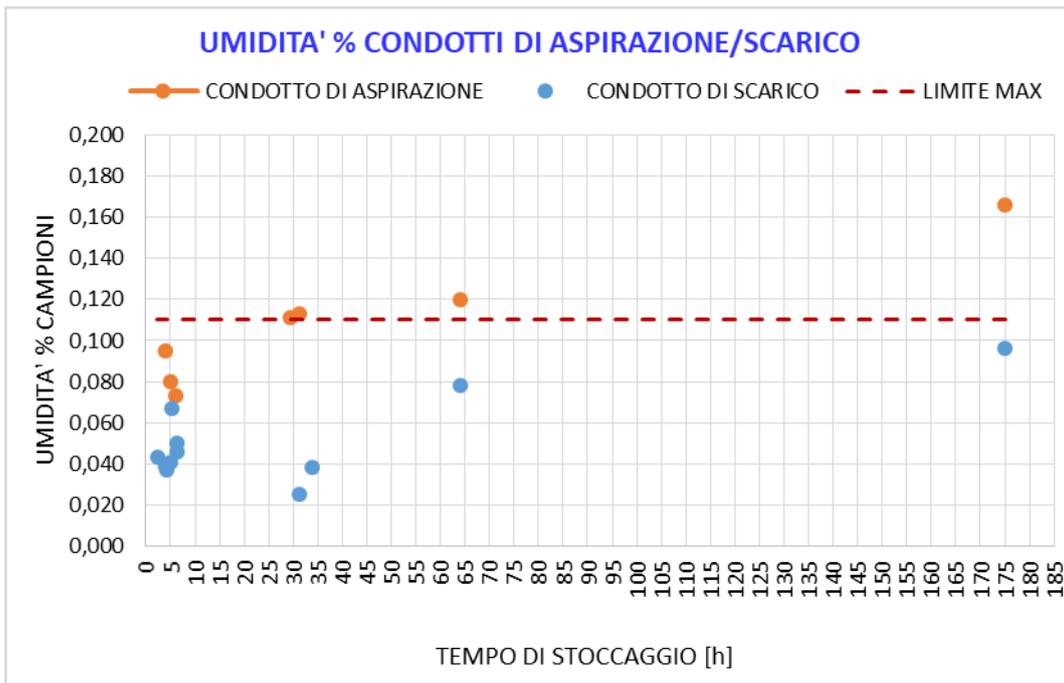


Figura 95 Umidità misurata in funzione delle ore di stoccaggio per i condotti della testa cilindri

Alla luce dei risultati ottenuti risulta evidente che la tipologia di anima sulla quale è necessario focalizzare l'attenzione per le prove successive sono le intercapedini.

6.3. Stoccaggio nei box di PP

Nel paragrafo 5.4. sono stati illustrati i vantaggi dello stoccaggio all'interno dei box di PP. La prova è stata ripetuta posizionando le intercapedini superiori e inferiori all'interno dei box, insieme a dei sacchetti di gel di silice, subito dopo il raffreddamento post-formatura, come mostrato in Figura 96, e mantenendoli in magazzino per 96 h.



Figura 96 Posizionamento delle anime all'interno dei box di PP

6.3.1. Risultati ottenuti

I grafici seguenti riportano i risultati ottenuti in termini di umidità dei campioni e sviluppo di gas. L'intercapedine superiore (Figura 97) mostra un andamento decrescente dell'umidità % contenuta, maggiormente accentuato nelle prime 48 ore sulla parte spessa, che poi si stabilizza, come si può osservare nella seconda parte del grafico. In ogni caso, ci si mantiene sempre al di sotto dello 0,110% in peso di umidità. L'intercapedine inferiore presenta invece un andamento quasi costante dell'umidità, sia per la parte spessa che per quella sottile, ben al di sotto del limite massimo consentito. La differenza con i risultati presentati nei grafici del paragrafo 6.2 è molto evidente, in quanto in questo caso l'interazione con l'ambiente esterno viene quasi annullata.

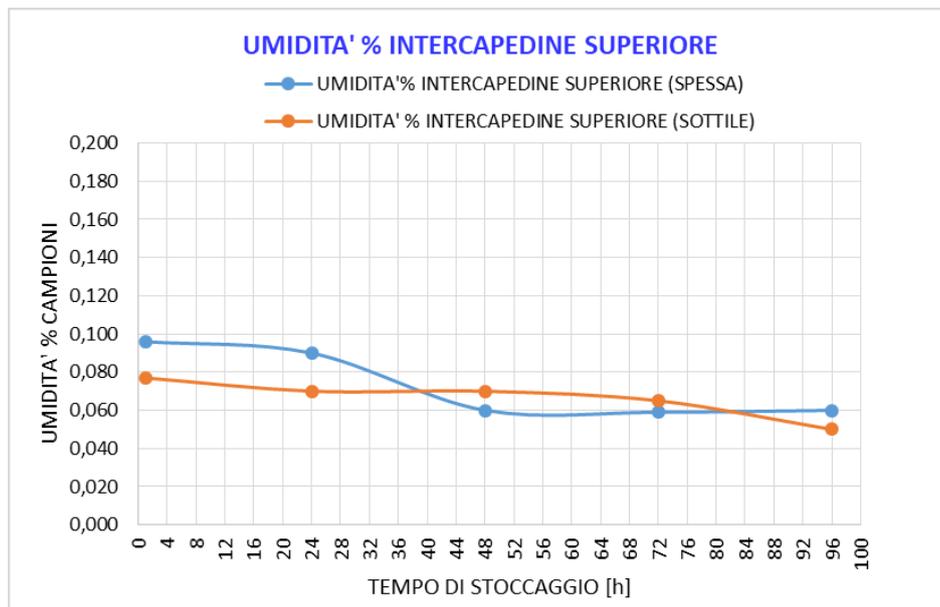


Figura 97 Umidità % intercapedine superiore in funzione delle ore di stoccaggio in box di PP

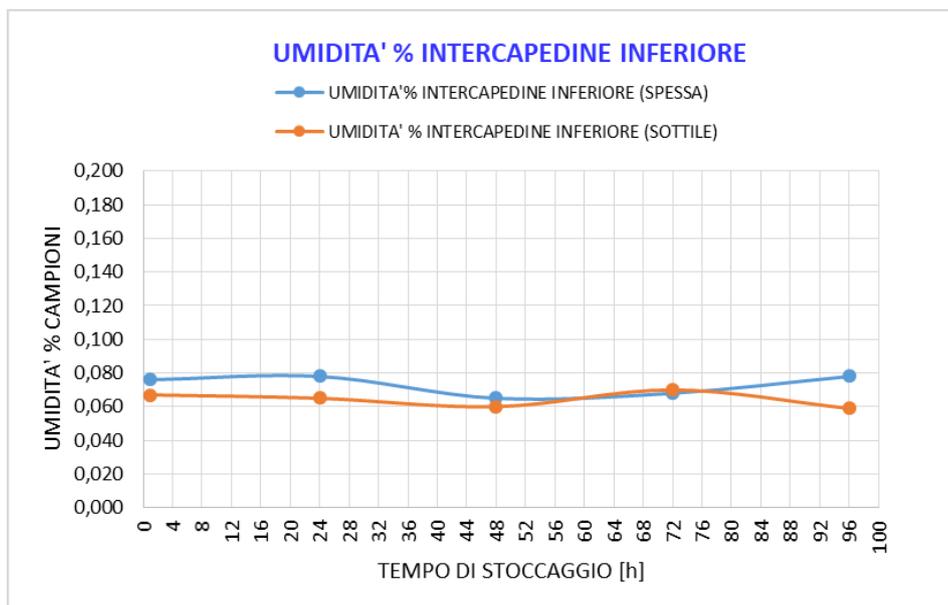


Figura 98 Umidità % intercapedine inferiore in funzione delle ore di stoccaggio in box di PP

La leggera differenza fra le due tipologie di intercapedini potrebbe essere dovuta alla geometria che, seppur simile, si presenta più compatta nell'intercapedine superiore, che quindi impiega un tempo maggiore per rilasciare l'umidità ancora presente subito dopo la formatura. Grazie alla presenza dei sacchetti di gel di silice l'umidità eventualmente rilasciata nelle prime ore di stoccaggio, non viene riassorbita dalle anime.

Dai grafici che mostrano il ginocchio dell'andamento dello sviluppo di gas in Figura 99 e Figura 100, si può evidenziare una certa stabilità dei valori all'interno di un intervallo ristretto, fra gli 85 e i 90 mbar, soprattutto dopo le 48 ore, tempo oltre il quale sia la parte spessa che quella sottile delle anime raggiungono l'equilibrio.

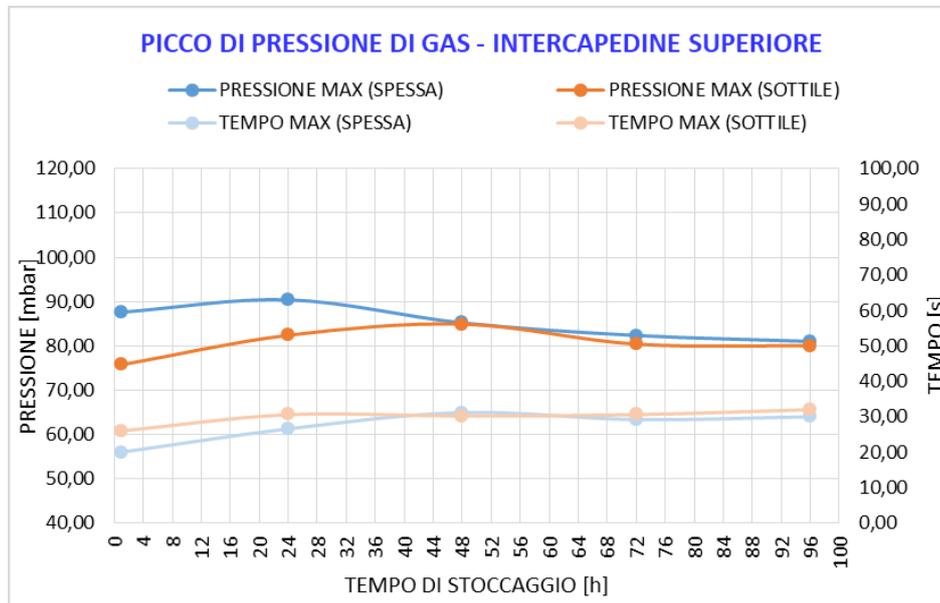


Figura 99 Pressioni e tempi di sviluppo di gas nell'intercapedine superiore in funzione delle ore di stoccaggio in box di PP

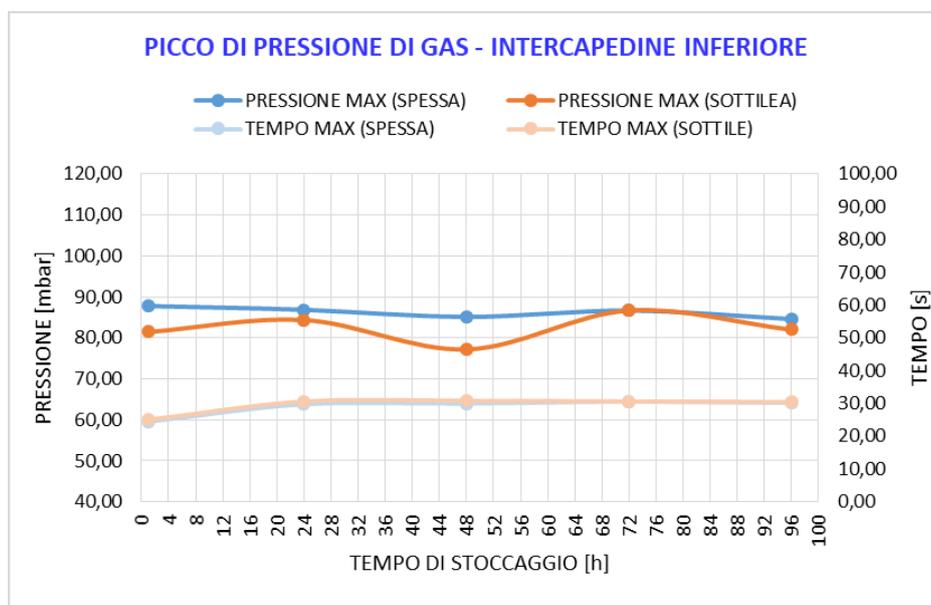


Figura 100 Pressioni e tempi di sviluppo di gas nell'intercapedine inferiore in funzione delle ore di stoccaggio in box di PP

Per quanto riguarda i tempi relativi al rilascio di gas, si nota come la stabilità oscilli fra i 30 e i 35 secondi, tempi ottimi per evitare ribolliture in colata.

In Figura 101 è riportato l'andamento delle condizioni climatiche del magazzino: sebbene non ci siano forti sbalzi di temperatura, l'UR% varia dal 30% al 40%. Grazie all'isolamento dovuto ai box, queste variazioni non hanno influenza sulle anime esaminate.

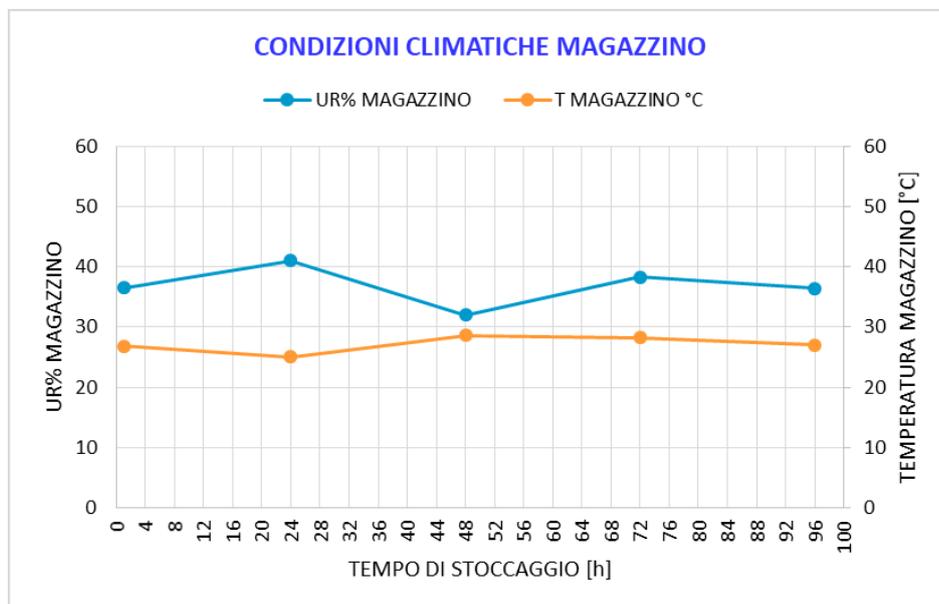


Figura 101 Condizioni climatiche del magazzino durante le ore di stoccaggio delle anime

6.4. Comportamento dopo trattamento termico

Dai risultati discussi nel paragrafo 5.5., si è dedotto che, nel caso in cui l'umidità % contenuta nei campioni sia superiore al limite dello 0,110%, il trattamento in forno a microonde permette di ridurre i danni mantenendo delle buone proprietà meccaniche, a differenza del forno a muffola che, pur incidendo maggiormente sulla riduzione di umidità e ritardando lo sviluppo di gas, abbatte la resistenza a flessione. Il tempo di trattamento ottimale con le microonde è stato individuato essere 4 minuti ad una potenza di 3200W. Da questa osservazione, si è deciso di ripetere la prova utilizzando le intercapedini, per contenuti di umidità di partenza superiori allo 0,110%, trattandole termicamente esclusivamente in forno a microonde.

Le anime sono state mantenute in armadio climatico alle seguenti condizioni di umidità e temperatura:

- 1 h a 25°C 35% UR – T ambiente (UR = Umidità Relativa)
- 24 h a 25°C 35% UR
- 24 h a 25°C 50% UR
- 24 h a 30°C 50% UR
- 24 h a 30°C 70% UR

Successivamente ai trattamenti termici nel forno a microonde, sono state effettuate misure di umidità e sviluppo di gas.

6.4.1. Risultati ottenuti

Similmente al paragrafo 5.5.1. i risultati di questa prova saranno descritti confrontando le misure di umidità e sviluppo gas ottenute per ogni condizione di partenza.

In questo caso, le prime tre condizioni (1 h a 25°C 35% UR, 24 h a 25°C 35% UR, 24 h a 25°C 50% UR), non hanno comportato particolari problematiche, come esposto nei risultati nella

Tabella 9 per l'intercapedine inferiore e Tabella 10 per l'intercapedine superiore.

Tabella 9 Risultati per l'intercapedine inferiore. N.T. indica il campione non trattato termicamente.

INTERCAPEDINE INFERIORE							
CONDIZIONE INIZIALE	CAMPIONE	TRATTAMENTO	UMIDITA' %	SVILUPPO GAS – PRESSIONE MAX [mbar]	TEMPO [s] – PRESSIONE MAX	SVILUPPO GAS – VOLUME MAX [cm ³]	TEMPO [s] – VOLUME MAX
1h 25°C 35% UR	INTERCAPEDINE INFERIORE SOTTILE	N.T.	0,067	81,90	32,40	0,727	24,80
	INTERCAPEDINE INFERIORE SPESSA		0,076	90,09	32,00	0,944	22,00
24h 25°C 35% UR	INTERCAPEDINE INFERIORE SOTTILE	N.T.	0,065	84,76	34,00	0,774	27,40
	INTERCAPEDINE INFERIORE SPESSA		0,078	87,60	37,40	0,842	25,20
24h 25°C 50% UR	INTERCAPEDINE INFERIORE SOTTILE	N.T.	0,080	94,67	34,80	1,013	24,80
	INTERCAPEDINE INFERIORE SPESSA		0,109	95,68	37,40	1,039	23,80

Tabella 10 Risultati per l'intercapedine superiore. N.T. indica il campione non trattato termicamente.

INTERCAPEDINE SUPERIORE							
CONDIZIONE INIZIALE	CAMPIONE	TRATTAMENTO	UMIDITA' %	SVILUPPO GAS – PRESSIONE MAX [mbar]	TEMPO [s] – PRESSIONE MAX	SVILUPPO GAS – VOLUME MAX [cm ³]	TEMPO [s] – VOLUME MAX
1h 25°C 35% UR	INTERCAPEDINE SUPERIORE SOTTILE	N.T.	0,077	76,86	32,00	0,604	24,80
	INTERCAPEDINE SUPERIORE SPESSA		0,096	87,85	23,60	0,995	15,60
24h 25°C 35% UR	INTERCAPEDINE SUPERIORE SOTTILE	N.T.	0,070	83,86	35,80	0,752	27,60
	INTERCAPEDINE SUPERIORE SPESSA		0,090	91,53	33,80	0,957	21,00
24h 25°C 50% UR	INTERCAPEDINE SUPERIORE SOTTILE	N.T.	0,094	94,24	36,00	0,999	25,40
	INTERCAPEDINE SUPERIORE SPESSA		0,100	88,14	33,60	0,872	23,60

Si è ritenuto che il trattamento non fosse necessario, in quanto sia il contenuto di umidità che lo sviluppo di gas rientravano in intervalli preoccupanti.

Per questo motivo si è deciso di ripetere il mantenimento al 50% UR, ma aumentando la temperatura dell'armadio climatico da 25°C a 30°C: da questo punto si entra in una zona critica.

Di seguito sono riportati i grafici con i risultati ottenuti riguardanti umidità e sviluppo di gas.

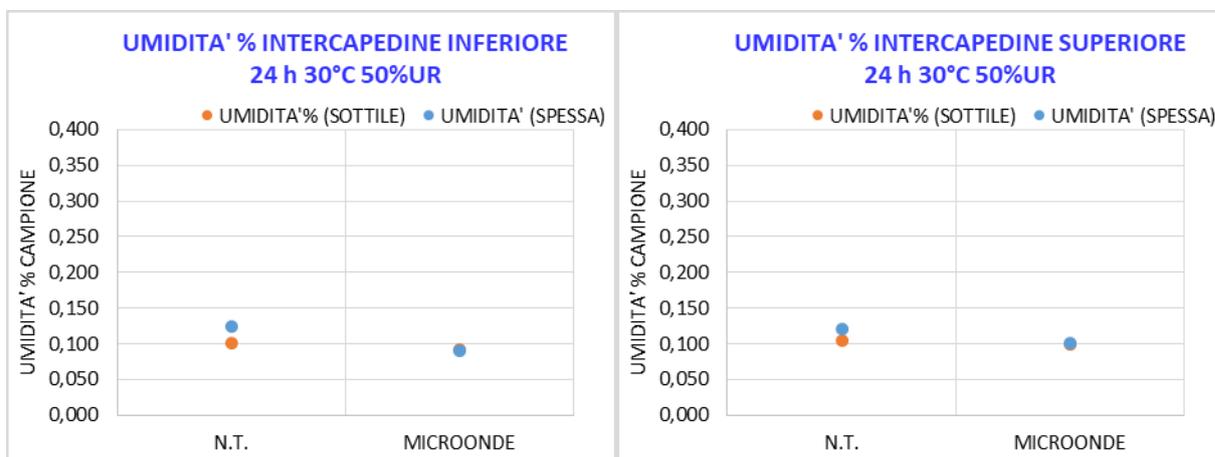


Figura 102 Umidità % intercapedine inferiore e superiore, prima e dopo il trattamento in forno a microonde, dopo mantenimento per 24 h a 30°C 50%UR

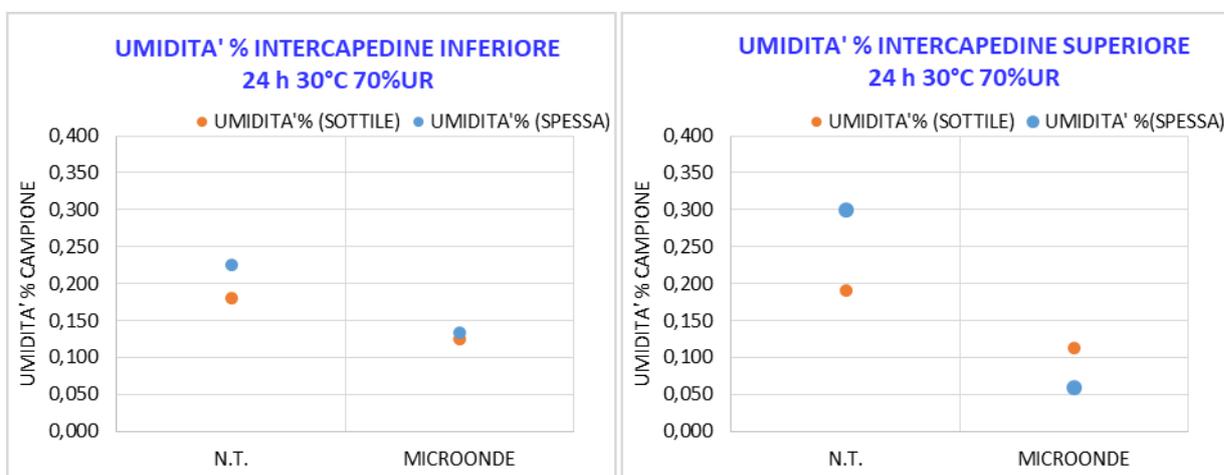


Figura 103 Umidità % intercapedine inferiore e superiore, prima e dopo il trattamento in forno a microonde, dopo mantenimento per 24 h a 30°C 70%UR

In Figura 102 e Figura 103 si osserva che come nel caso delle barrette (170mmx22,5mmx22,5mm), anche nel caso delle anime della produzione, quindi di anime con forme complesse, l'utilizzo del forno a microonde comporta dei vantaggi notevoli per la riduzione dell'umidità, dimezzandola o addirittura riducendola ad un sesto del valore iniziale.

Lo stesso effetto positivo si riscontra nello sviluppo di gas. In questo caso i cui risultati più rilevanti non si riferiscono alla quantità di gas rilasciato, ma ai tempi rilascio: il ginocchio relativo al picco di pressione si sposta dai 10/15 s ai 30/35 s, nel caso di mantenimento al 70%UR.

I grafici sono esposti nelle Figure 104, 105, 106 e 107.

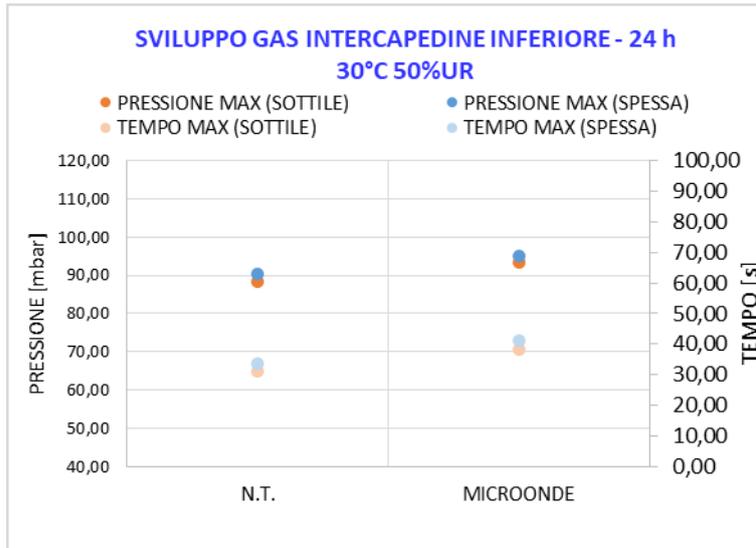


Figura 104 Sviluppo gas intercapedine inferiore dopo mantenimento per 24 h a 25°C 50%UR

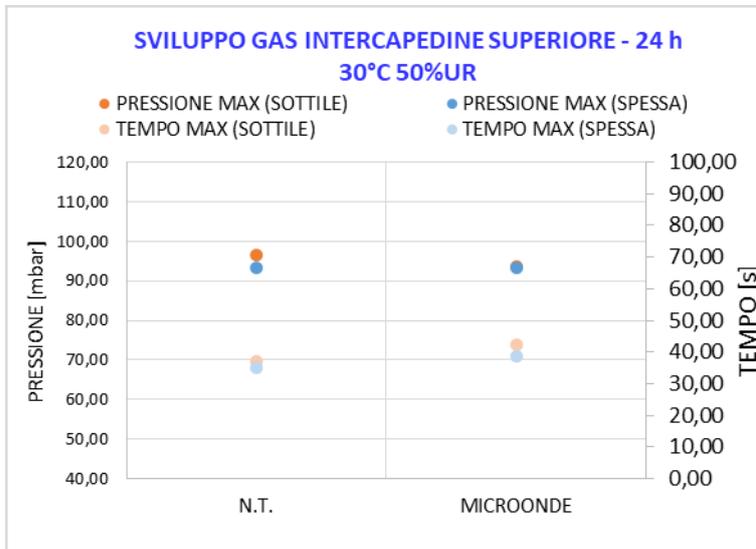


Figura 105 Sviluppo gas intercapedine superiore dopo mantenimento per 24 h a 25°C 50%UR

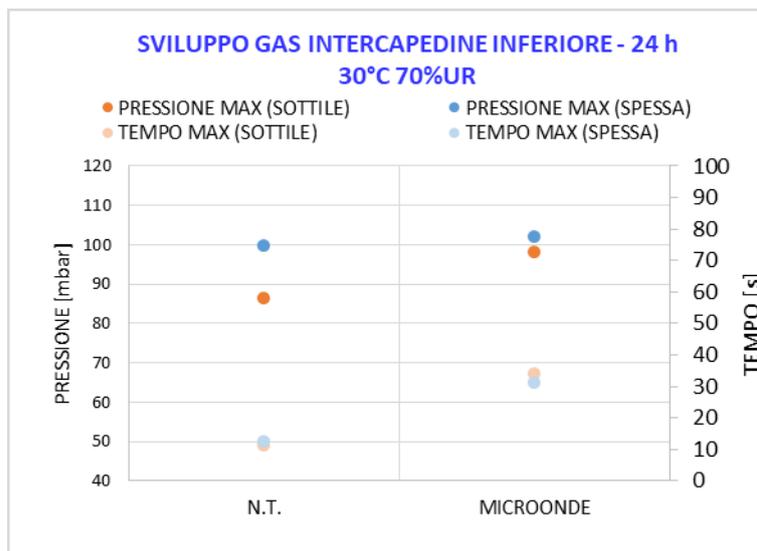


Figura 106 Sviluppo gas intercapedine inferiore dopo mantenimento per 24 h a 25°C 70%UR

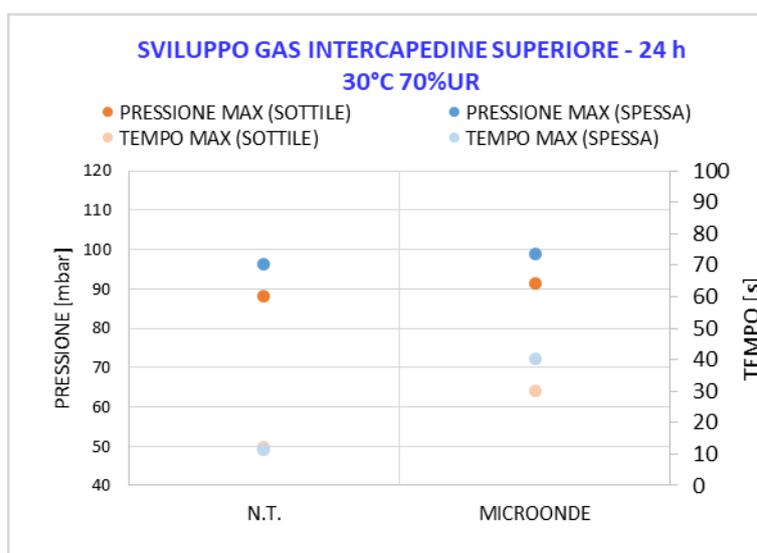


Figura 107 Sviluppo gas intercapedine superiore dopo mantenimento per 24 h a 25°C 70%UR

A causa delle geometrie complesse, le misure di resistenza a flessione non sono state effettuate, per cui si sono effettuate osservazioni visive inerenti la maneggiabilità delle anime. Subito dopo l'estrazione dall'armadio climatico, nelle ultime due condizioni descritte, quelle a maggior UR, la superficie risultava friabile al tatto. Dopo il mantenimento al 50%UR le anime risultano maneggiabili ma la loro superficie è facilmente danneggiabile. Dopo il mantenimento al 70%UR le anime sono state ritrovate in parte già rotte prima dell'estrazione ed in parte hanno ceduto durante il trasferimento in forno.

A seguito del trattamento in microonde, la superficie appariva invece compatta e liscia al tatto.

Capitolo 7

7.1. Conclusioni

Il presente studio è stato svolto con lo scopo di comprendere la risposta del materiale a diverse condizioni ambientali, andando a sollecitare il suo punto debole, cioè l'igroscopicità, per poi trasferire le informazioni raccolte all'interno del processo produttivo, proponendo anche delle soluzioni tecniche alle problematiche riscontrate.

Pertanto, sono state effettuate una serie di prove sperimentali, a seguito del mantenimento dei campioni in armadio climatico e in magazzino, che ne hanno evidenziato le caratteristiche importanti per l'utilizzo in fonderia, cioè la resistenza a flessione, l'umidità assorbita e lo sviluppo di gas.

Nel Capitolo 5 è stato descritto in maniera dettagliata lo svolgimento dei test riguardanti le barrette standardizzate. Le barrette sono state mantenute in armadio climatico a condizioni di temperatura e UR% crescenti.

Dal confronto fra i quattro diversi fornitori, svolto utilizzando barrette in sabbia nuova, è stato individuato il materiale che meglio rispondeva alle esigenze aziendali, cioè il miglior compromesso tra resistenza a flessione e all'umidità, e sviluppo di gas.

In particolare, dall'osservazione pratica durante la colata, è stato stabilito un limite del contenuto di umidità da parte delle anime dello 0,110% in peso, oltre il quale si osservano delle ribolliture nel getto.

I dati raccolti evidenziano in primo luogo l'influenza dell'assorbimento di umidità sul comportamento del materiale in esame: si è evidenziato l'abbattimento della resistenza a flessione a umidità % crescente e l'aumento della quantità e rapidità dello sviluppo di gas.

Già dai primi risultati ottenuti, è stata individuata una condizione limite, cioè 25°C e 50%UR, oltre la quale il materiale entra in un intervallo di caratteristiche non accettabili: la resistenza a flessione scende al di sotto dei 2 MPa, il contenuto di umidità supera lo 0,200% e il picco di pressione di gas sviluppato è raggiunto nei primi 8-9 secondi di prova.

In secondo luogo si è osservato che il legante Cordis di Satef-HA è il materiale che riesce, a parità di condizioni, ad assorbire meno umidità dall'ambiente e a mantenere una maggiore resistenza a flessione, seguito dal legante Inotec di Ask.

Individuati i due materiali "migliori", è stato effettuato un confronto tra essi con le barrette in sabbia rigenerata. Il materiale risponde alle diverse condizioni climatiche in maniera simile ai test con sabbia nuova, ma fino alla condizione limite si nota un miglioramento della resistenza a flessione del 10% circa, imputabile al maggior contenuto di legante: durante il processo di rigenerazione, parte del legante rimane ancorato al grano di sabbia, come discusso nel Capitolo 3 dedicato alla rigenerazione.

Dopo aver caratterizzato il comportamento dei leganti in ambiente estremamente controllato, si è deciso di verificare la validità del metodo di stoccaggio adottato in azienda, utilizzando barrette formate con legante Cordis. Per comprendere l'influenza della variabilità delle condizioni climatiche sulla risposta dei leganti, i provini sono stati mantenuti in magazzino per 28 giorni, ampliando la frequenza delle prove nell'intervallo da 1 a 72 ore, in quanto tempo di stoccaggio tipico delle anime. Nelle prime tre settimane di stoccaggio la tendenza all'assorbimento di umidità è molto evidente, con conseguenze negative sulla resistenza a flessione e sullo sviluppo di gas, fino ad arrivare ad un equilibrio per tempi più lunghi. Dunque prolungare il mantenimento in magazzino risulta deleterio per le anime.

Nelle prime 72 ore di immagazzinamento, è stato possibile evidenziare la stretta connessione tra la risposta dei campioni e le condizioni climatiche dell'ambiente. Infatti, durante l'immagazzinamento, a causa di precipitazioni intense l'umidità relativa dell'aria ha subito un brusco innalzamento, fino al 55%UR, che ha comportato un aumento dell'umidità dei campioni in fase di analisi, ma rientrando ancora nella zona limite, non ha avuto effetti disastrosi sulla resistenza a flessione. Visti i limiti del magazzino anime, per evitare che queste siano esposte a variazioni climatiche scarsamente prevedibili, è stato proposto l'utilizzo di box di polipropilene espanso PP come contenitori per le anime, da riporre all'interno del magazzino. A questo proposito è stata effettuata una prova di stoccaggio delle barrette di 72 ore all'interno dei box, che ha confermato il potere isolante del PP nei confronti dell'umidità: i risultati ottenuti dalle prove di caratterizzazione rientrano in intervalli molto ristretti, con andamento medio costante. Un'altra soluzione tecnica proposta consiste in un trattamento termico post-formatura, che consente di ridurre il contenuto di umidità delle anime, nel caso in cui superi lo 0,110%. Sono stati messi a confronto il trattamento termico in forno a muffola e in forno a microonde: il primo è risultato troppo aggressivo nei confronti del materiale, in quanto ne ha completamente abbattuto la resistenza a flessione. Il secondo si è rivelato molto utile per recuperare condizioni di partenza critiche: gli effetti positivi sono stati raggiunti in tutte e tre le prove di caratterizzazione. Partendo da una resistenza a flessione di 1,50 MPa, un contenuto di umidità superiore allo 0,200% e un tempo di raggiungimento del picco di pressione di gas di circa 10 secondi, si arriva ad una resistenza a flessione superiore ai 2,50 MPa, un contenuto di umidità inferiore allo 0,100% e un tempo di raggiungimento del picco di pressione superiore ai 30 secondi.

Per comprendere l'influenza della geometria delle anime sul comportamento del materiale, una seconda parte del lavoro sperimentale si è incentrata sulle anime prodotte in azienda.

Dalle misure di umidità effettuate, è stata stabilita una correlazione tra la geometria e l'igroscopicità dell'anima: dai risultati si è dedotto che all'aumentare del rapporto superficie/volume, come nel caso delle intercapedini, l'anima tende ad assorbire umidità dall'esterno con maggiore facilità; al contrario, con un rapporto superficie/volume più basso, come nel caso dei vani, la diffusione dell'umidità dall'esterno verso l'interno è rallentata.

A seguito dei suddetti risultati, è stato possibile restringere il campo di analisi alle geometrie su cui sono stati riscontrati i maggiori problemi in produzione, cioè alle intercapedini. Su quest'ultima tipologia di anima sono state riprodotte le prove di stoccaggio in box di PP e di trattamento termico in forno a microonde, i cui risultati hanno confermato quanto rilevato dalle prove effettuate sulle barrette.

7.2. Possibili sviluppi futuri

Sulla base dei risultati ottenuti da questo lavoro di tesi, nei futuri studi potrebbero essere sviluppati i seguenti aspetti:

- Misure di sviluppo del gas che prendano in esame anime intere o parti di esse, impiegando una muffola stagna di dimensioni adeguate alle proporzioni delle anime, che riproduca la strumentazione utilizzata per i test effettuati in questo lavoro di tesi su porzioni frantumate di anima, in modo da avvicinare maggiormente le condizioni di prova a quelle di colata.
- Eventuali misure TGA-IR per evidenziare l'eventuale rilascio di gas durante l'intera fase di riscaldamento delle anime collocate nella conchiglia, prima della fase di colata.

- Ottimizzazione del sistema di stoccaggio, dal controllo dell'ambiente alle modalità di mantenimento e trasporto delle anime.
- Studio di fattibilità di un trattamento post-formatura/stoccaggio in forno a microonde.

Bibliografia

- ASK-CHEMICALS. (2017, Giugno). Tratto da <http://www.ask-chemicals.com/foundry-products/products/pu-cold-box-binder/cold-box-process.html>
- BMW Group. (s.d.). *La prima fonderia al mondo a zero emissioni*.
- Cast Metal Services. (s.d.). Silica sand: foundry requirements and classification. Australia.
- Czerwinski, F., Mir, M., & Kasprzak, W. (2015). Application of cores and binders in metalcasting. *International Journal of Cast Metals Research*, 129-139.
- Direttiva 2010/75/UE del Parlamento europeo. (s.d.). *Direttiva 2010/75/UE del Parlamento europeo e del Consiglio, del 24 novembre 2010, relativa alle emissioni industriali (prevenzione e riduzione integrate dell'inquinamento)*.
- Dobosz, S. M., & Major-Gabrys, K. (2015). New materials in the production of moulding and core sands. *Archives of foundry engineering*, 25-28.
- Flamigni, E. (2003). Il recupero e l'utilizzo delle sabbie esauste. *Fonderia Pressofusione*.
- Foundry lexicon. (2017, Giugno). Tratto da <http://www.giessereilexikon.com/en/foundry-lexicon/Encyclopedia/show/cold-box-process-3202/>
- Foundry planet. (2017, Giugno). Tratto da <https://www.foundry-planet.com/news/corporate-news/detail-view/inorganic-core-binder-technology-from-germany-into-the-world/?cHash=fa7572c2c3cea0b77ecce164a0dadba>
- Gill, P. M. (2003). Environmentally safe binders for agglomeration.
- Holtzer, M., & Drozynski, D. (2013). Influence of binding rates on strength properties of moulding sands with the GEOPOL binder. *Archives of foundry engineering*, 37-40.
- Huettenes – Albertus Chemische Werke Duesseldorf. (s.d.). Cordis - The Inorganic Binder System.
- Iuliano, L. (2007). *Manuale della fonderia*. Tecniche nuove.
- Izdebska-Szanda, & Balinski, A. (2014). The effect of nanostructure modification of the silicate binder on its binding characteristics and functional properties. *Archives of metallurgy and materials*, 1033-1036.
- Izdebska-Szanda, I., & Balinski, A. (2011). New generation of ecological silicate binders. *Procedia Engineering*, 887-893.
- Izdebska-Szanda, I., Angrecki, M., & Matuszewski, S. (2012). Investigating of the Knocking Out Properties of Moulding Sands with New Inorganic Binders Used for Castings of Non-ferrous Metal Alloys in Comparison with the Previously Used. *Archives of Foundry Engineering*, 117-120.
- Jelínek, P., Polzin, H., & Škuta, R. (2004). Utilization of physical dehydration for hardening of cores bonded with colloidal solutions of alkaline silicates. *Acta Metallurgica Slovaca*, 10-23.

- M., S., Granat, K., & Nowak, D. (2011). Application of microwaves for innovative hardening of environment-friendly water-glass moulding sands used in manufacture of cast-steel castings. *Archives of civil and mechanical engineering*.
- Mingardi, C. (2016, Aprile 18). Corso di formazione sui sistemi leganti per tecnici di fonderia. Vicenza.
- Muller, J., Deters, H., & Oberleiter, M. e. (2015, 2). Nothing is impossible – advancements in inorganic binder systems. *Casting Plant and Technology*.
- National Research Council. (1994). *Microwave processing of materials*. Washington DC: The National Academies Press.
- Rabbit, A. (2001). Sodium Silicate Glass as an Inorganic Binder in Foundry Industry. *Iranian Polymer Journal / Volume 10 Number 4*.
- Schwickal, H., Becker, M., & Magerl, S. (2017, Settembre). *Qualitative und wirtschaftliche Bewertung eines neuartigen Regenerationsverfahrens für anorganische Bindersysteme*. Tratto da <https://www.dbu.de/OPAC/ab/DBU-Abschlussbericht-AZ-26819.pdf>
- Stachowicz, M., Granat, K., D. Nowak, D., & Haimann, K. (2010). Effect of hardening methods of moulding sands with water galss on structure of bonding bridges. *Archives of foundry engineering*, p. 123-128.
- T.Fox, J., Cannon, F. S., R.Brown, N., Huang, H., & Furness, J. C. (2011). Comparison of a new, green foundry binder with conventional foundry binders. *International Journal of Adhesion& Adhesives*, 38-45.
- Turkeli, A. (s.d.). SAND, SAND ADDITIVES, SAND PROPERTIES, and SAND RECLAMATION. MSE-432.
- UNI EN 13725:2004. (s.d.).