

# Valutazione sperimentale di maniche esotermiche, isolanti e dei materiali per la loro realizzazione

S. Lehmann, H. Schirmer, S. Dommen, M. Pesci

La valutazione degli alimentatori è un fattore essenziale per garantire componenti fusi di alta qualità. Gli alimentatori sono progettati per garantire il liquido necessario in fase di ritiro dei getti, nonché assicurare il corretto modulo termico essenziale a prevenire l'insorgere di porosità all'interno delle fusioni.

Le fonderie si aspettano che gli alimentatori funzionino in modo affidabile e costante, in conformità con le specifiche dei produttori. Attualmente sono tre le specifiche pubblicate dall'Associazione federale dell'industria tedesca della fonderia (BDG) per la valutazione degli alimentatori. Per le maniche isolanti ed esotermiche si applica la specifica P82 "Valutazione dell'efficacia degli alimentatori nelle fusioni di acciaio" e la specifica P83 "Valutazione dell'efficacia degli alimentatori nelle fusioni di ghisa". Una terza specifica, la P81, specifica le procedure per la "Valutazione dei materiali esotermici".

In questo progetto, il gruppo R&D di Chemex, ha indagato sperimentalmente le varie specifiche, attraverso le misurazioni di curve di combustione temperatura-tempo e tempi di innesco. Questa ricerca ha confermato che sono necessari numerosi test per valutare le caratteristiche rilevanti degli alimentatori e per garantirne prestazioni affidabili ed efficienti. Infatti, è stato verificato che il test secondo la specifica P81 è adatto solo per testare le masse esotermiche, ma non per testare le prestazioni delle maniche. Per questo motivo Chemex, insieme ad altri produttori, sta lavorando allo sviluppo di un metodo di prova migliorato per gli alimentatori, che in futuro potrebbe essere utilizzato anche dalle fonderie.

**PAROLE CHIAVE:** ESOTERMICO, MODULO, COMBUSTIONE, INNESCO;

## INTRODUZIONE

Presso i laboratori di ricerca e sviluppo Chemex Foundry Solutions GmbH la prima fase nella valutazione delle proprietà degli alimentatori prevede l'esecuzione di test di colata. Questo screening preliminare è seguito da test del modulo termico per ottenere ulteriori dati utili allo sviluppo di nuove formulazioni degli alimentatori. Dopo aver sviluppato un materiale esotermico, i test di combustione vengono eseguiti in conformità con la specifica messa a punto dall'Associazione federale dell'industria tedesca della fonderia BDG P81 [1]. Quando si confrontano le caratteristiche della procedura di prova di colata, eseguite in laboratorio, con quelle della procedura di prova P81, non c'è correlazione tra il comportamento durante la combustione e la colata. Per questo motivo Chemex sta collaborando con altri produttori di alimentatori per sviluppare una procedura di test migliorativa per gli alimentatori, che potrebbe in futuro essere anche utilizzata dalle fonderie.

**Sandra Lehmann, Heiko Schirmer,  
Sven Dommen**

Chemex Foundry Solutions GmbH, Düsseldorf, DE

**Matteo Pesci**

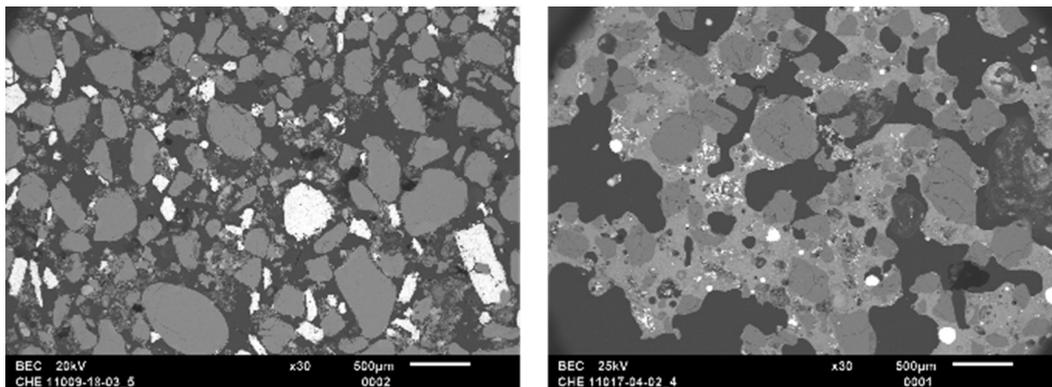
HA Italia S.p.A., Vicenza, IT

**Le prove secondo la P81**

La specifica P81 stabilisce procedure per valutare l'uniformità delle proprietà termiche dei materiali di alimentazione esotermici, ovvero la formulazione è verificata dal produttore [1]. Invece, il principio di funzionamento dell'alimentatore esotermico è definito dal getto e descritto nelle specifiche BDG P82 [2] e P83 [3]. La colata con alimentatori esotermici posizionati su cubi o piastre, permette di valutarne il modulo, i cui dettagli vengono poi pubblicati nei cataloghi dei produttori di alimentatori. Questo test comparativo del comportamento del difetto su cubi o piastre per la determinazione dei moduli è ancora il test più illustrativo ma anche il più complesso, poiché oltre a produrre i campioni colati è necessario procedere alla sezionatura delle fusioni.

In genere si presume che la specifica P81 possa essere

utilizzata anche per valutare le prestazioni di alimentatori esotermici, supponendo una correlazione tra comportamento alla combustione e prestazioni dell'alimentatore. Tuttavia, l'ossigeno atmosferico viene utilizzato anche per la reazione del materiale di alimentazione durante la combustione; mentre durante la colata in un sistema reale di fonderia, ovvero dopo formatura, è disponibile solo l'ossigeno presente nella formulazione, e questi composti di ossigeno devono prima essere scomposti. Di conseguenza, il comportamento alla combustione ed il comportamento in colata sono due diversi meccanismi di reazione che non sono correlati. Infatti, osservando i materiali esotermici dopo combustione al microscopio elettronico a scansione (SEM) è evidente come diano prodotti di reazione differenti (Fig. 1).



**Fig.1** - Immagini SEM di un materiale esotermico per alimentatori: a sinistra dopo la combustione secondo specifica P81; a destra dopo la prova di colata per la verifica del modulo.

Per questo motivo, i produttori utilizzano i test di colata dei moduli corrispondenti per sviluppare le loro formulazioni. È solo dopo questo che i produttori determinano i tempi di innesco (ignition time), combustione (burning time) e riscaldamento (heating time) sotto forma di curva temperatura-tempo per il test di produzione secondo la specifica P81. Questa prova viene eseguita su provini cilindrici standard. Durante la prova, i tempi di innesco, combustione e riscaldamento, nonché la temperatura massima, vengono determinati misurando la variazione

della temperatura nel tempo, all'interno del cilindro di prova. La posizione della termocoppia è standardizzata. Ciò che varia sono il tipo di termocoppia e le proprietà del tubo protettivo che riveste la termocoppia. Per l'innesco dei materiali esotermici è raccomandato l'uso di piastre riscaldanti, ma possono essere utilizzati anche cilindri di innesco di una composizione ben definita.

È importante ricordare che il funzionamento degli alimentatori esotermici si basa sulla reazione di Goldschmidt [4]:



Questa è una reazione esotermica che raggiunge temperature elevate superiori a 3000°C in grado di sviluppare quantità di calore pari a 836 kJ [4]. Questa reazione chimica richiede una certa energia di attivazione. Tale energia, durante la colata, è fornita agli alimentatori esotermici dal metallo liquido con cui entrano in contatto. Al fine di ri-durre la quantità di energia di attivazione richiesta, alla formulazione dell'alimentatore vengono aggiunti materiali attivanti e altri agenti ossidanti. Uno degli obiettivi dello sviluppo di un composto esotermico è garantire un innesco affidabile della reazione durante la colata. La combustione del materiale esotermico che realizza un alimentatore, secondo la specifica P81, richiede una grande quantità di energia di attivazione, che si ottiene riscaldando il materiale alla temperatura di innesco. In alcuni casi, ciò non è sempre garantito in modo affidabile quando si utilizzano piastre riscaldanti; in particolare con materiali di alimentazione a basso contenuto di fluoro e privi di fluoro. Dunque, lo sviluppo di metodi alternativi per innescare la reazione è sicuramente da ricercarsi.

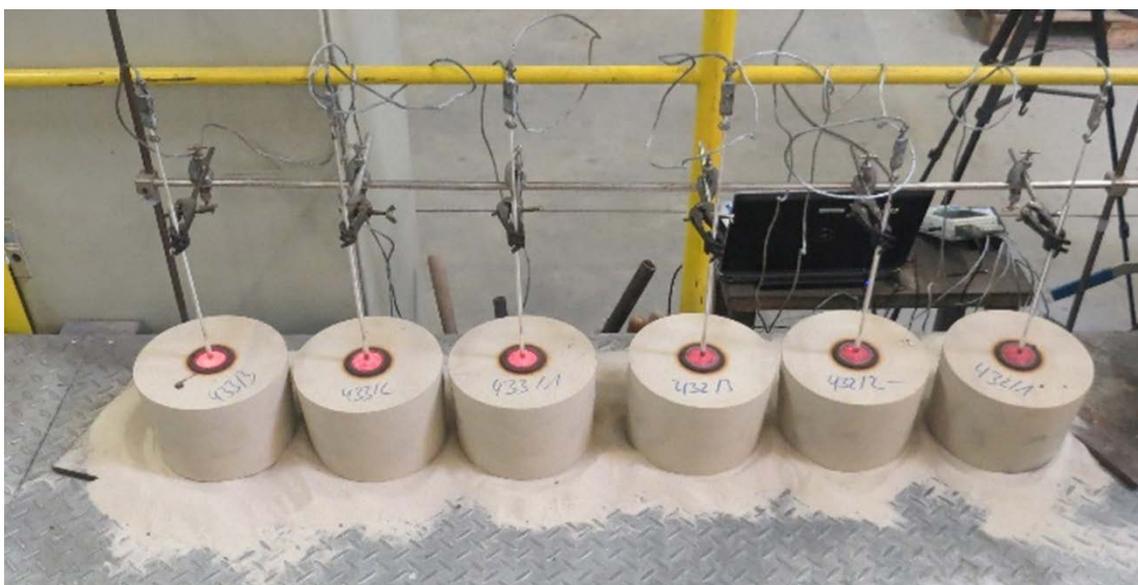
#### PARTE SPERIMENTALE

Nella prima fase di questo studio siamo andati a studiare il comportamento di materiali esotermici secondo la specifica BDG P81 e le maniche prodotte con questo materiale secondo la specifica BDG P83. Nella seconda fase dello studio abbiamo ripetuto i test precedenti seguendo

la nuova specifica interna proposta da Chemex.

#### Nuove formulazioni di alimentazione

Nella realizzazione di materiali esotermici per maniche e minimaniche, è importante evitare sempre più gli additivi contenenti fluoro per motivi di salute ed ambientali, controllando i meccanismi di reazione mediante più idonei agenti di innesco ed ossidanti. Le prestazioni dell'alimentatore esotermico sono controllate anche dall'uso di cariche refrattarie ad alte prestazioni, che consentono di ottenere un buon equilibrio termico e quindi buone proprietà isolanti. Per lo sviluppo delle formulazioni vengono effettuate numerose prove di colata. Uno dei primi test è il test di colata, internamente battezzato da Chemex come P14-84. Qui, alimentatori di una geometria definita, inglobati in una forma in sabbia, sono riempiti con ghisa liquida. La variazione della temperatura nel tempo del metallo colato è misurata tramite termocoppie Pt-Rh/Pt, rivestite con tubi di vetro al quarzo di dimensioni definite. Questo metodo utilizza anche una posizione definita della termocoppia. Gli alimentatori sono riempiti di metallo liquido con la superficie aperta rivolta verso l'alto. Una notevole quantità di energia termica viene irradiata dalla superficie, ciò è tollerato perché questa configurazione di prova consente di osservare l'innesco e il processo di combustione nel cuore dell'alimentatore (Fig. 2).



**Fig.2** - Impostazione delle prove di colata secondo il metodo interno definito da Chemex P14-84.

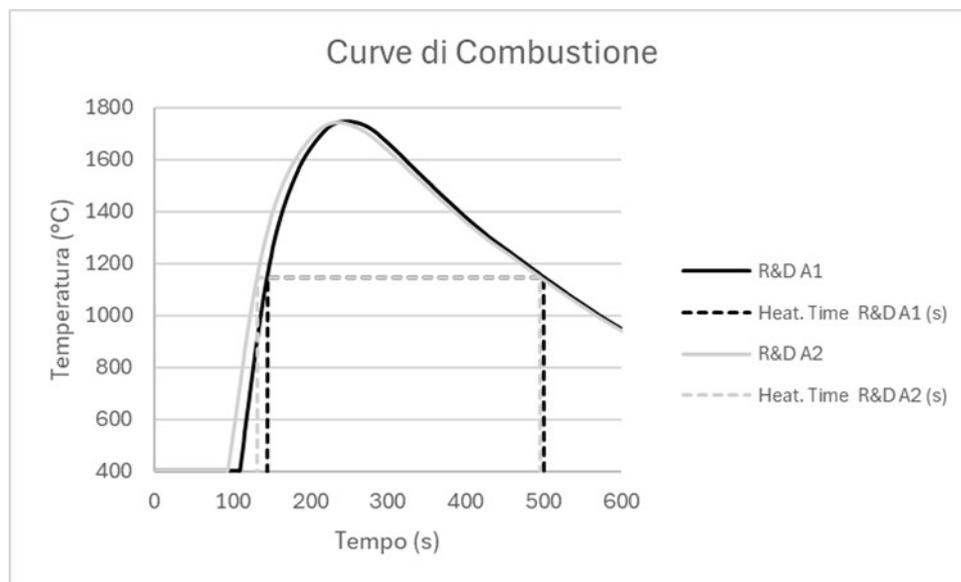
Il metodo P14-84, interno sviluppato da Chemex, è utilizzato per determinare i parametri rilevanti per l'efficacia del materiale esotermico per alimentatori: T<sub>max</sub>, tempo di combustione e transizione liquidus-solidus. Un ulteriore vantaggio del metodo è che permette anche una valutazione delle prestazioni di alimentatori prodotti con materiale puramente isolante. In accordo con la valutazione delle curve di combustione temperatura-tempo determinate secondo P14-84, nella successiva fase di ottimizzazione delle formulazioni seguono le prove dei moduli di alimentazione. Queste prove consistono nel confrontare il comportamento di alimentazione, studio del ritiro e della porosità residua, di cubi o piastre colati con manica rispetto all'alimentazione con materozza al naturale. I provini fusi una volta sezionati forniscono informazioni sul fattore di estensione del modulo e quindi sull'affidabilità dell'alimentazione. In entrambi i test P14-84 e del modulo, gli alimentatori vengono valutati dopo la colata per quanto riguarda i loro meccanismi di reazione e la qualità della reazione, sulla base di numerosi test inclusi l'indagine microscopica tramite SEM/EDX.

## RISULTATI

In questa sezione sono stati riportati i risultati delle varie prove condotte su una formulazione esotermica sia secondo la classica specifica BDG P81, sia quelle realizzate in parallelo con la specifica interna Chemex P14-84.

Risultati dei test secondo specifica P81

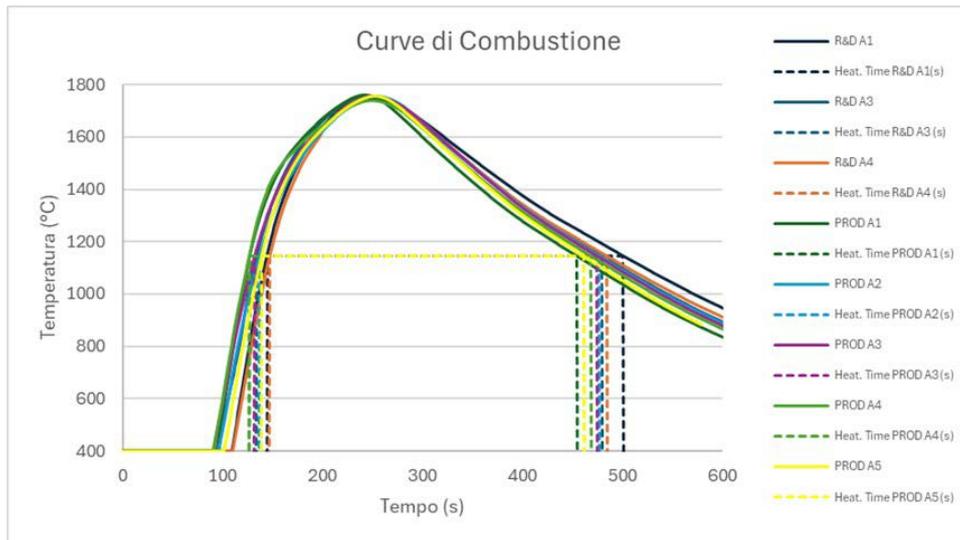
In Fig. 3 sono riportate le curve di combustione temperatura-tempo secondo la norma BDG P81 di un materiale di alimentazione esotermico, contrassegnato con "A", preparato e testato in laboratorio come doppia determinazione. La variazione di temperatura viene misurata con termocoppie di tipo B, Pt-30%Rh/Pt-6%Rh (classe di precisione  $3 \pm 4.0$  °C o  $\pm 0.005$  [t]). Le termocoppie sono rivestite con tubi di protezione in mullite con un diametro interno ed esterno ben definito per evitare danni alle termocoppie stesse.



**Fig.3** - Curve di combustione di un materiale esotermico "A" secondo la specifica BDG P81, doppia determinazione di un lotto di laboratorio (R&D).

In Fig. 4 sono riportate le curve di combustione temperatura-tempo del materiale esotermico "A" di tre campioni

di laboratorio (A1, A3 e A4) e cinque campioni di produzione di serie (A1, A2, A3, A4 e A5).



**Fig.4** - Curve di combustione temperatura-tempo di un materiale esotermico secondo specifica BDG P81, basata su prove di cinque lotti di produzione (PROD) e tre campioni di ricerca e sviluppo (R&D).

In Tab. 1 sono riassunte le caratteristiche essenziali del materiale esotermico "A". Un confronto tra i dati di produzione e di laboratorio rivela una correlazione positiva. Gli errori metodologici comprendono gli errori di misura causati dalle variazioni di misura delle termocoppie, i cavi di compensazione tra termocoppia e data logger e gli errori causati dalla protezione con il tubo in ceramica. Questi errori possono essere ridotti al minimo selezionando termo-coppie adatte, tenendo conto delle temperature di

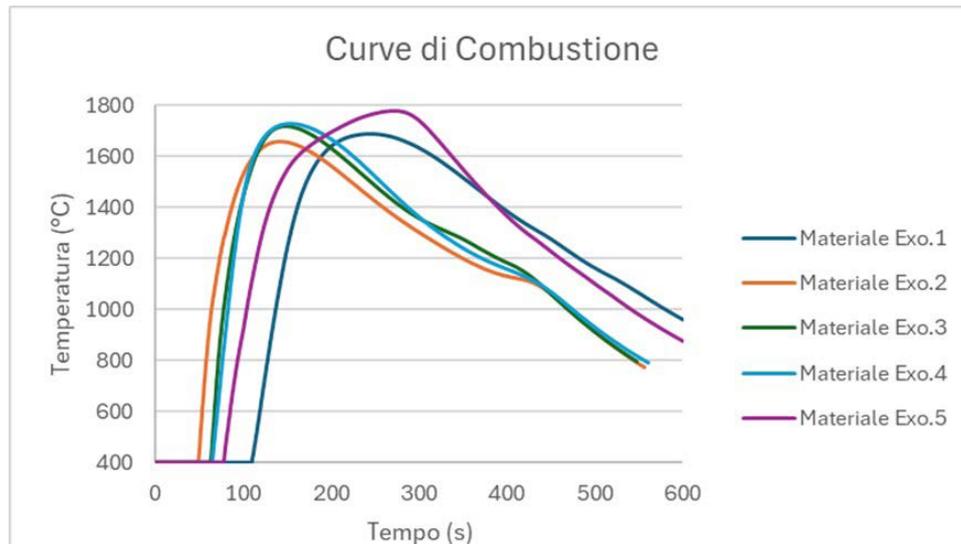
esercizio e delle classi di precisione. Inoltre, è possibile calibrare di conseguenza l'impostazione di misura, ovvero termocoppia, cavo di compensazione e data logger. Errori maggiori sono dovuti al modo in cui viene eseguito il metodo stesso, ad esempio mediante l'uso di termocoppie non idonee, tubi di protezione non idonei o di forma non uniforme e la perforazione irregolare dei fori per le termocoppie.

**Tab.1** - Risultati del test per una formulazione esotermica "A", dati da tre campioni di laboratorio (R&D) e cinque lotti di produzione (PROD).

Campione	Ignition time [s]	Burning time [s]	Heating time [s]	T <sub>max</sub> [°C]
R&D A1	6	197	356	1746
R&D A3	7	186	346	1752
R&D A4	8	185	338	1755
PROD A1	7	163	328	1761
PROD A2	10	186	340	1756
PROD A3	8	186	343	1757
PROD A4	8	182	342	1739
PROD A5	8	183	323	1757

Utilizzando questo metodo, vengono determinate le curve di combustione temperatura-tempo di ciascun materiale esotermico (Fig. 5). I parametri di innesco e di com-

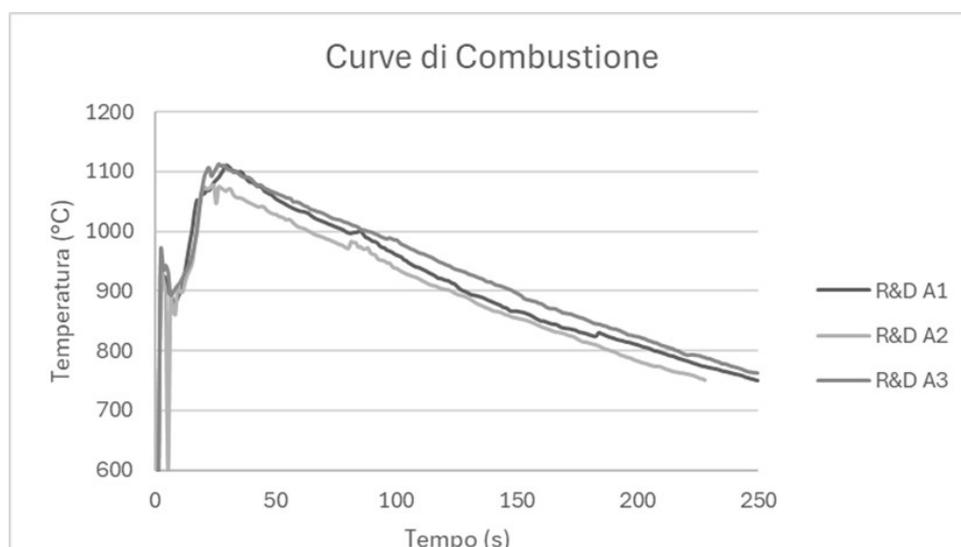
bustione sono utilizzati come valori per il controllo della produzione in corso; mentre altri dati sono utili per verificare i campioni di riferimento in caso di reclami.



**Fig.5** - Confronto delle curve di combustione temperatura-tempo di diversi materiali esotermici standard secondo specifica BDG P81.

Il comportamento di combustione di alimentatori in conformità con la specifica BDG P81 prevede anche la misura della temperatura tramite infrarossi e/o piroometri. Questo metodo registra la radiazione infrarossa emessa dal provino. L'emissività dipende dal materiale, dalle condizioni della superficie, dalla temperatura, dalla lunghezza d'onda e dall'impostazione della misurazione. I riempitivi refrattari hanno valori di emissività diversi rispetto ai metalli. Poiché le misurazioni del pirometro sono misurazioni puntuali di pochi millimetri di diametro sulla superficie (di solito i produttori consigliano da 1 a 3 mm) e le materie prime all'interno degli alimentatori, sia non metalli che metalli, sono generalmente nell'intervallo di granulometria di 0 a 1 mm, il risultato della mi-

surazione varia all'interno di un intervallo inaccettabile a seconda di quali grani vengono rilevati durante la combustione. Anche il possibile sviluppo di fumo a seconda del sistema legante utilizzato può influenzare negativamente i risultati della misurazione. Infatti, la Fig. 6 mostra campioni di laboratorio del materiale di alimentazione "A" come una determinazione tripla, dove si evidenzia una notevole differenza di misura non accettabile per una determinazione multipla. Per questo motivo dopo aver testato il comportamento di combustione di alimentatori in conformità con la specifica BDG P81 mediante misurazioni a infrarossi e/o pirometriche utilizzando apparecchiature di vari produttori, Chemex ha deciso di non continuare ad applicare tale metodologia.



**Fig.6** - Curve di combustione temperatura-tempo del materiale esotermico "A" testato in laboratorio secondo la specifica BDG P81, attraverso misurazioni con pirometro ottico a due colori, dimensione dello spot di misura 1mm.

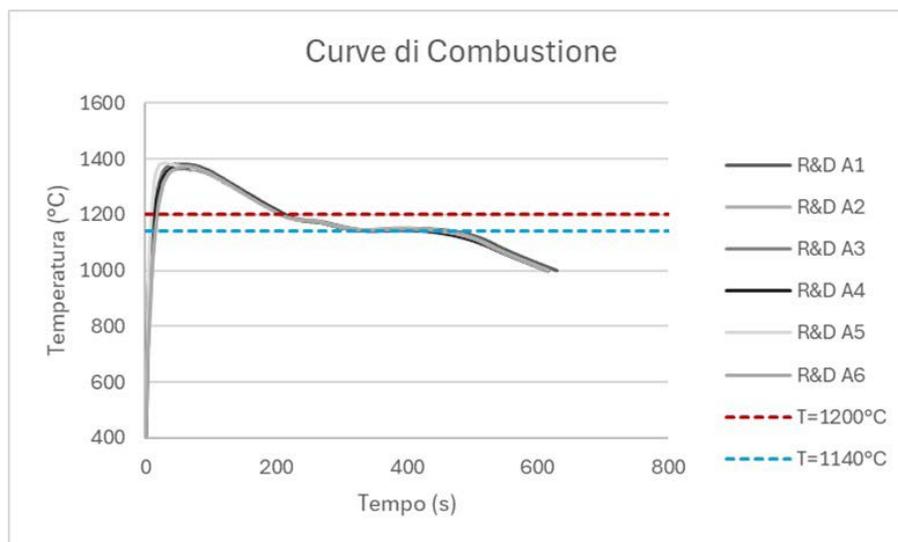
**Risultati dei test secondo specifica Chemex P14-84**

Il metodo di colata Chemex P14-84 per lo sviluppo della formulazione descritto nella sezione precedente prevede anch'esso la registrazione delle curve di combustione temperatura-tempo. Le misure sono state effettuate con ter-mocoppie di tipo B, Pt-30%Rh/Pt-6%Rh (classe di precisione  $3 \pm 4.0^{\circ}\text{C}$  o  $\pm 0.005|t|$ ). Le termocoppie sono rivestite con tubi di vetro al quarzo con diametri interni ed esterni ben definiti. La manica EK 40/70 W viene utilizzata come geometria standard dell'alimentatore da testare

(Tab. 2). Le caratteristiche rilevanti per le prestazioni ottenute da queste curve includono Tmax e il tempo necessario per passare da 1200°C a 1140°C. Poiché la misurazione viene eseguita con alimentatori aperti, i parametri non sono direttamente confrontabili con un sistema di colata di fonderia. Tuttavia, il metodo consente di confrontare le diverse formulazioni per ottenere una prima valutazione delle prestazioni dei materiali esotermici. La Fig. 7 mostra le curve di combustione temperatura-tempo registrate durante la colata secondo il metodo P14-84.

**Tab.2** - Specifiche tecniche delle maniche utilizzate nella prova P14-84 e nella prova di colata per il test del modulo di alimentazione; dove: M= modulo, V= volume interno della manica, H= altezza della manica.

Manica	M	V	H
EK 40/70 W	1,4 cm	70 cm <sup>3</sup>	73 mm
EKD 70 T	2,3 cm	182 cm <sup>3</sup>	90 mm



**Fig.7** - Curva di combustione temperatura-tempo secondo la specifica interna Chemex P14-84, test condotti su due lotti di laboratorio (R&D) della formulazione di alimentazione "A".

Si tratta di due lotti di laboratorio, ciascuno dei quali è stato testato come determinazione tripla in due diversi giorni

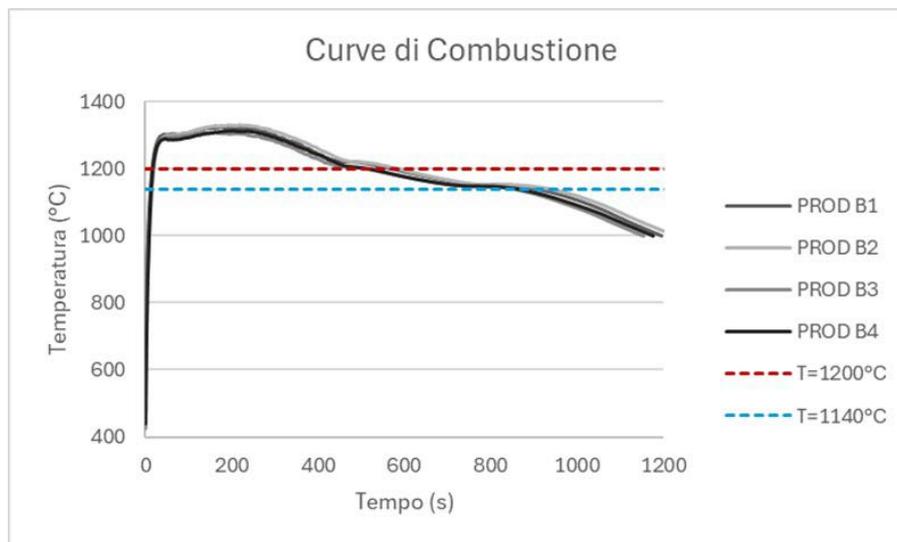
di colata. La Tab. 3 mostra i dati chiave determinati dalle progressioni della curva.

**Tab.3** - Risultati dei test per materiali esotermici da campioni di laboratorio della formulazione dell'alimentatore "A".

Campione	T <sub>max</sub> [°C]	t <sub>1200°C</sub> [s]	t <sub>1140°C</sub> [s]
A1	1381	216	474
A2	1369	210	446
A3	1367	207	462
A4	1374	212	434
A5	1384	206	453
A6	1371	207	452

La Fig. 8 mostra le curve di combustione temperatura-tempo di quattro lotti di produzione della formulazione

"B". In questo caso la manica utilizzata è stata la EKD 70T, invece che la EK 40/70 W (Tab. 2).



**Fig.8** - Curva di combustione temperatura-tempo secondo P14-84, prove condotte su quattro lotti di produzione (PROD) della formulazione "B".

I quattro lotti di produzione offrono prestazioni di alimentazione comparabili entro il margine di errore. Questo

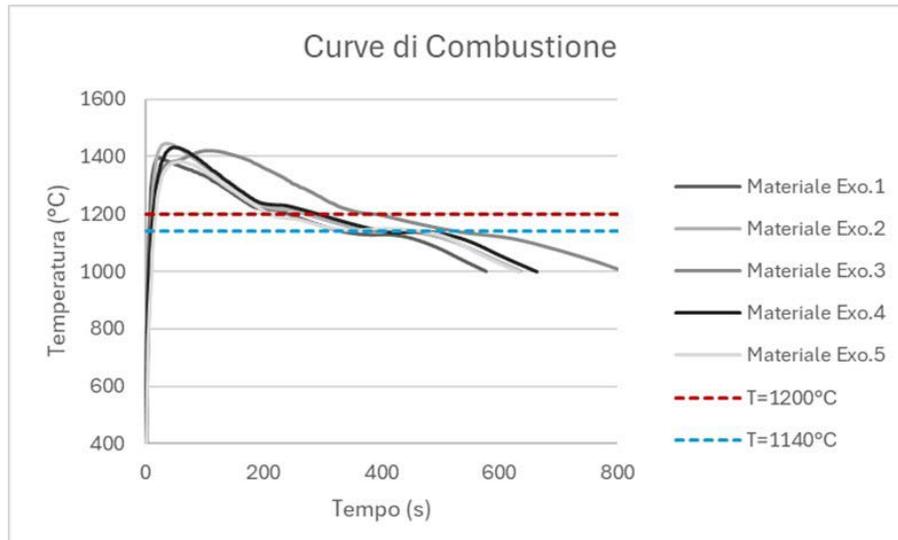
può essere osservato anche nei dati chiave nella Tab. 4.

**Tab.4** - Risultati del test per alimentatori esotermici da quattro lotti di produzione della formulazione "B".

Campione	$T_{max}$ [°C]	$t_{1200°C}$ [s]	$t_{1140°C}$ [s]
B1	1326	462	903
B2	1330	480	933
B3	1310	513	854
B4	1314	520	864

Anche gli errori di misura causati dalle imprecisioni di misura delle termocoppie, dai cavi di compensazione tra termocoppia e data logger nonché dal tubo di protezione, con questo metodo sono minori di qualsiasi errore causato da errori metodologici sistematici. La maggior parte degli errori riguarda la variazione della temperatura di colata e il riempimento dell'alimentatore. La Fig. 9 mostra le curve di combustione temperatura-tempo di vari

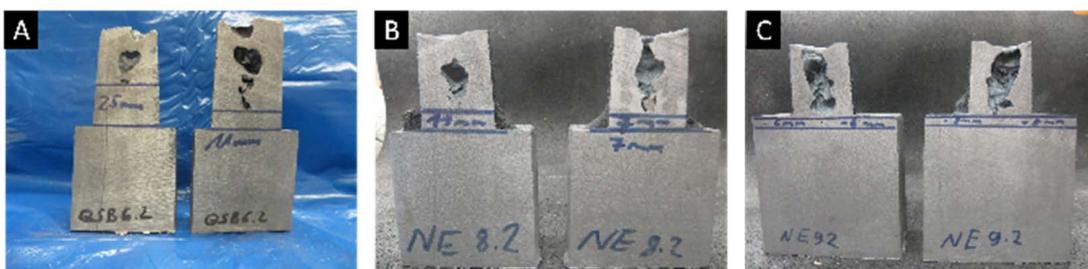
alimentatori standard esotermici, determinate secondo il metodo di colata brevettato Chemex P14-84 per valutare le caratteristiche prestazionali dell'alimentatore.



**Fig.9** - Curve di combustione temperatura-tempo secondo P14-84 per vari alimentatori esotermici standard.

Dopo le varie misurazioni delle curve di combustione, il passo successivo è stato quello delle valutazioni del comportamento del modulo di alimentazione seguendo le specifiche riportate dalle norme BDG P82 e P83. Il modulo di alimentazione è determinato dalla geometria dell'alimentatore e dalla formulazione dell'alimentatore. I getti di prova possono essere prodotti per valutare sia il nuovo alimentatore che una materozza al naturale, consentendo così di determinare il fattore di estensione del

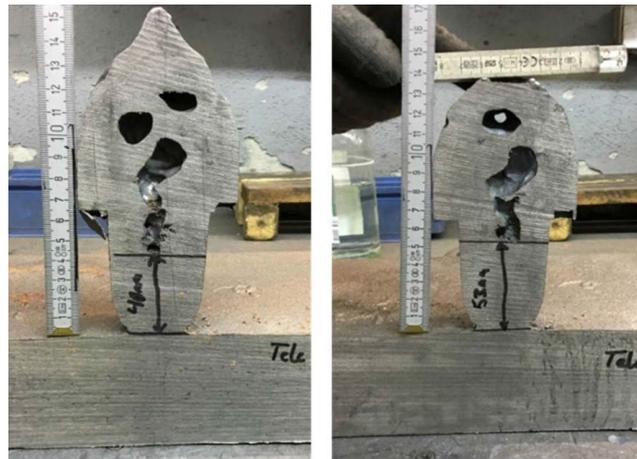
modulo rispetto all'alimentatore al naturale. Per i test di colata all'interno del reparto R&D, i test con cubo vengono eseguiti con una geometria di alimentazione standardizzata, così come la tipologia di ghisa (EN-GJS-400-15). La Fig. 10 illustra i risultati del materiale di alimentazione esotermico "A" rispetto all'alimentatore naturale. L'esperimento ha rivelato che l'alimentatore esotermico "A" ha un fattore di estensione del modulo tra 1,4cm e 1,7cm.



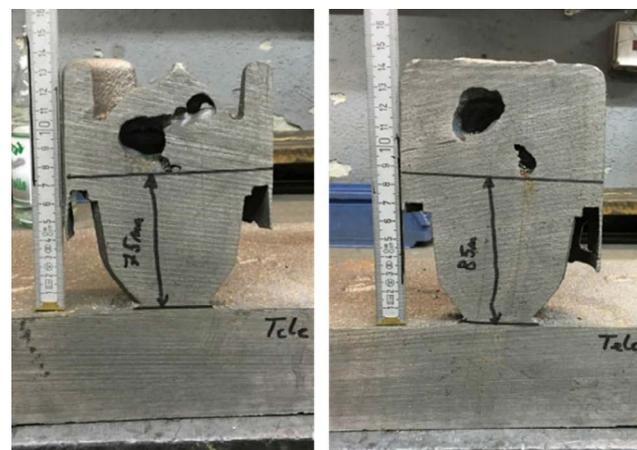
**Fig.10** - Cubi colati secondo l'esperimento del modulo d'alimentazione secondo la specifica BDG P83: a) alimentatore naturale, modulo 1,0cm; b) alimentatore esotermico "A", modulo 1,4cm; c) alimentatore esotermico "A", modulo 1,7cm.

Oltre a semplici prove sui cubi e/o piastre nel laboratorio di R&D per determinare le caratteristiche delle formulazioni dell'alimentatore, la colata viene eseguita anche utilizzando diverse geometrie e formulazioni dell'alimen-

tatore, come ad esempio alimentatori telescopici per una completa valutazione delle diverse combinazioni possibili (Fig. 11 e Fig. 12).



**Fig.11** - Prove di colata comparativa di mini-maniche Chemex TELE con una combinazione di diverse formulazioni.



**Fig.12** - Prove di colata comparativa di mini-maniche Chemex TELE con una combinazione di diverse formulazioni.

## CONCLUSIONI

Questa ricerca conferma che sono necessari una serie di test per valutare le caratteristiche rilevanti degli alimentatori per fonderia e per garantire prestazioni affidabili ed efficienti per le fonderie. Lo sviluppo di nuovi materiali esotermici di alimentazione si concentra principalmente sui test di colata con piastre o cubi, seguiti da test di colata in fonderia per garantire un adattamento ottimale ai parametri di colata durante l'uso da parte della fonderia. Per le misurazioni iniziali delle proprietà dell'alimentatore, Chemex esegue test di colata interni nel proprio laboratorio R&D secondo la specifica interna P14-84. Solo dopo questo pre-screening si procede ai test dei moduli termici seguendo la specifica BDG P83. Ciò garantisce un'acquisizione dati affidabile ed efficiente per lo sviluppo di nuove formulazioni esotermiche. I test determinano non solo

le prestazioni dei sistemi esotermici, ma anche le prestazioni dei riempitivi refrattari per ottimizzare il comportamento di isolamento dei materiali di alimentazione. Solo dopo che questi test sono stati conclusi il nuovo materiale di alimentazione viene testato secondo la norma P81 per documentare i tempi di innesco, combustione e riscaldamento per il controllo della produzione ed il collaudo. Come si può vedere confrontando le Fig. 5 (test metodo BDG P81) e Fig. 9 (test metodo Chemex P14-84), le caratteristiche dei due metodi di prova P81 e P14-84 differiscono in modo significativo, poiché non viene mostrata alcuna correlazione tra comportamento durante la combustione del materiale esotermico e il suo effetto sul getto. Pertanto, il test secondo P81 è adatto solo per testare masse esotermiche, ma non per testare le prestazioni di alimentatori esotermici una volta prodotti. Per questo

motivo Chemex, insieme ad altri produttori, sta lavorando allo sviluppo di un metodo di prova migliorativo per gli alimentatori, che potrebbe essere utilizzato anche dalle fonderie.

L'ambito della valutazione della produzione degli alimentatori e dei materiali dell'alimentatore è in gran parte determinato da misure di qualità a monte, come il lavoro di ricerca e sviluppo durante lo studio della formulazione, le specifiche delle materie prime utilizzate e le ispezioni delle materie prime in entrata, nonché i parametri di produzione. Oltre alla produzione di formulazioni di alimentazione prive di fluoro, Chemex si concentra anche sullo

sviluppo di nuovi e innovativi riempitivi refrattari per garantire una completa qualità dell'alimentatore..

#### **RINGRAZIAMENTI**

Si ringraziano tutti i colleghi di Chemex e il team R&D per la continua ricerca di nuove soluzioni. In particolare a Sandra Lehmann, Heiko Schirmer e Sven Dommen per aver concesso la diffusione di questo importante lavoro e la loro costante professionalità.

Un ringraziamento speciale a Sandra per la sua dedizione nella ricerca e sviluppo di materiali innovativi.

#### **REFERENCES**

- [1.] BDG, «P81 - Prüfung exothermer Massen,» Düsseldorf, 2009.
- [2.] BDG, «P82 - Prüfung der Wirksamkeit von Speisern im Stahlguss,» Düsseldorf, 2013.
- [3.] BDG, «P83 - Prüfung der Wirksamkeit von Speisern im Eisenguss,» Düsseldorf, 2018.
- [4.] L. L. Wang, Z. A. Munir e Y. M. Maximov, «Thermite reactions: their utilization in the synthesis and processing of materials,» Journal of Materials Science, vol. 28, p. 3693-3708, 1993.

[TORNA ALL'INDICE >](#)