

Sistemi di leganti inorganici per la fabbricazione di anime ad elevata resistenza all'umidità ambientale

edited by: C. Castiglioni

Lo sviluppo di sistemi di leganti inorganici per la produzione di anime per colate in metalli leggeri nasce per ridurre le emissioni in ambiente di lavoro, verso un futuro più green. Le tecnologie storiche per la produzione di anime usano leganti organici che, durante la colata del metallo fuso, generano fumi e gas nocivi. I leganti inorganici, composti al 98-99% da sostanze non organiche, non producono fumi dannosi. Tuttavia, le anime con leganti inorganici hanno una minore stabilità in condizioni di umidità rispetto a quelle con leganti organici. Questa instabilità può ridurre la vita dell'anima e causare inclusioni di gas nel getto. Questo studio riguarda lo sviluppo di un sistema di legante inorganico bicomponente che riduce l'assorbimento di umidità, migliorando la superficie dell'anima senza compromettere la qualità del pezzo finito.

KEYWORDS: FONDERIA, ALLUMINIO, LEGHE LEGGERE, LEGANTI, SOSTENIBILITÀ;

LE ANIME

Per ottenere in un getto delle rientranze, delle cavità o degli alleggerimenti si ricorre alle anime, degli oggetti compatti composti da sabbia legata con resine di vario tipo, che vengono disposte all'interno della staffa in cui si intende colare il metallo.

Affinché si possano ottenere getti esenti da difetti, le anime devono soddisfare determinati requisiti: devono essere composte da materiale refrattario che resista alle temperature di colata senza lasciarsi penetrare dal metallo; deve possedere sufficiente resistenza meccanica da vincere la pressione metallostatica senza deformarsi o rompersi; deve avere una porosità tale da permettere il deflusso dei gas che si sviluppano durante il processo di colata; deve essere cedevole in modo tale da non ostacolare il ritiro del getto e facilmente sgretolabili durante l'operazione di sterratura.

Esistono vari tipi di procedure per la preparazione delle anime.

La più comune consiste nel riempire della miscela di sabbia/legante/additivi un "recipiente" detto cassa d'anima con lo scopo di estrarre un materiale compattato della forma desiderata.

C. Castiglioni

Jodovit, Lonate Pozzolo

I LEGANTI TRADIZIONALI PER LA FABBRICAZIONE DI ANIME PER GETTI DI LEGHE LEGGERE

I metodi più comuni per la formazione di anime destinate alle colate in gravità, bassa e alta pressione per leghe leggere, sono i seguenti:

HOT-BOX

Il processo HOT-BOX, sviluppato da Renault intorno al 1960, prevede l'impiego di resine sintetiche fluide come legante e di un catalizzatore che agisce a caldo. I leganti utilizzati in questo metodo sono resine sintetiche (fenoliche, fenolo-formaldeide, furaniche), in combinazione con un indurente composto da sali di ammonio di acidi forti ed additivi di varia natura per migliorare fluidità della miscela e le caratteristiche meccaniche del prodotto finale.

La sabbia con l'aggiunta dell'eventuale additivo viene mescolata alla resina ed al catalizzatore per alcuni minuti. Successivamente, la miscela viene sparata in casse d'anima riscaldate a temperature tra i 180 °C e i 250 °C. Qui l'anima indurisce la sua superficie in un tempo breve, viene estratta dalla cassa d'anima e termina il suo consolidamento in fase di immagazzinamento. Il processo HOT-BOX è adatto alla produzione di anime di piccola/media dimensione e comporta alcuni vantaggi, come l'alta produttività e le buone caratteristiche di resistenza meccanica e sterrabilità [1].

Va però tenuto conto che durante il processo di HOT-BOX vengono liberati sostanze inquinanti quali: vapori organici (fenolo, formaldeide, alcool furfurilico) e vapori di ammoniaca. Quando il riscaldamento della cassa d'anima avviene tramite bruciatori a gas, se la combustione è incompleta, si possono diffondere nell'ambiente di lavoro i prodotti di combustione, in particolare ossido di carbonio (CO) e anidride carbonica (CO₂). L'esposizione a vapori di ammoniaca può provocare irritazione delle mucose oculari e respiratorie. Gli effetti acuti in caso di esposizione a dosi elevate di ossido di carbonio sono: perdita di coscienza, convulsioni, morte; la tossicità cronica a basse dosi determina cefalea, vertigini, debolezza e può aggravare malattie cardiovascolari di natura ischemica, cioè sensibili alla carenza di ossigeno, soprattutto in concomitanza di lavori faticosi [2].

FORMATURA A GUSCIO O SHELL MOULDING

Questo procedimento, che ebbe origine in Germania durante la Seconda guerra mondiale, prevede il riscaldamento della cassa d'anima ad una temperatura di circa 250 °C – 300 °C e l'utilizzo di una sabbia pre-rivestita di resina sintetica a base di fenolo – cresolo – formaldeide. A questa miscela si aggiungono sostanze indurenti (esametilentetrammina) e altri additivi, come lo stearato di calcio che aiuta il distacco dell'anima dal modello. Quando la miscela entra a contatto con la cassa d'anima calda, si ottiene la fusione della resina sintetica che lega tra di loro i singoli granelli. La successiva cottura che subisce l'anima a circa 400 °C porta la solidificazione completa della resina che forma quindi un guscio resistente.

Questo tipo di processo è ideale per la produzione di anime medio-piccole, permette di ottenere anime cave ma ugualmente resistenti e con spessori molto bassi [1]. Anche la formatura in SHELL comporta il rilascio di sostanze nocive durante la produzione e l'utilizzo delle anime. I principali inquinanti e i rischi che si intercorrono sono del tutto simili a quelli precedentemente descritti per il processo HOT-BOX [2].

COLD-BOX

Il processo COLD-BOX è stato sviluppato alla fine degli anni '60 dalla Ashland Chemical Company e consiste nella produzione di anime mediante la miscelazione della sabbia ad una resina bicomponente indurente a freddo composta da resina formo-fenolica e poli-isocianato.

L'indurimento avviene grazie alla polimerizzazione delle resine conseguente al passaggio di un catalizzatore in forma gassosa, tipicamente dimetilammina o trietilammina.

Possono essere prodotte in COLD-BOX anime di qualsiasi dimensione. Esse sono caratterizzate da elevata densità, un'ottima resistenza meccanica a freddo, precisione dimensionale e buonissima sterrabilità.

Di contro, si fatica ad eliminare il gas contenuto all'interno dell'anima e vengono liberati gas pericolosi per la salute durante la produzione delle stesse [1].

Durante il processo COLD-BOX i principali inquinanti che si possono sviluppare e diffondere nell'ambiente di lavoro sono: vapori organici (fenolo, formaldeide, tracce di idrocarburi aromatici), dovuti sia ai prodotti della reazione

di reticolazione della resina sintetica, sia ai monomeri costituenti la resina stessa, sia dal diluente delle resine quando viene utilizzato quello di origine petrolifera; vapori di ammoniaca, sviluppati dalla decomposizione del catalizzatore.

Inoltre, le resine isocianiche, presentano un punto di infiammabilità intorno a 45 - 50 °C.

Le ammine alifatiche, anch'esse utilizzate nel processo COLD-BOX, sono sostanze infiammabili e tali da poter formare miscele esplosive con l'aria. In caso di incendio delle resine si possono sviluppare prodotti tossici (ossidi di carbonio, anidride carbonica, idrocarburi alifatici, etc.) [2].

SILICATO

Il sistema sabbia-silicato consiste nella miscelazione della sabbia con leganti contenenti silicati di sodio ed eventualmente additivi di origine organica. L'indurimento avviene comunemente tramite catalizzazione del silicato con CO₂ o tramite l'aggiunta di silicato di calcio (Liass e Boesul) o di ferro silicio (Nishiyama). Il più comune, l'indurimento tramite insufflazione di anidride carbonica, si sviluppò in Europa intorno agli anni '50.

Dopo che la miscela di sabbia e silicato viene introdotta nella cassa d'anima, viene fatta attraversare da un flusso di CO₂ che ne determina l'indurimento. Si forma del gel di silice che lega i granelli di sabbia tra loro.

Le anime così prodotte sono molto sensibili all'umidità ambientale ed hanno una vita di banco mediamente più corta rispetto a quelle prodotte con i metodi precedentemente illustrati, dato che il gel di silice è un materiale fortemente igroscopico. Tuttavia, l'aggiunta di resine sintetica in piccola parte, può ridurre la tendenza dell'anima ad assorbire acqua [1].

Questo processo ha come vantaggio la produzione di anime ad alta precisione e unità dimensionale. Naturalmente, l'utilizzo di CO₂ allo stato gassoso, che normalmente è compreso tra 5% e 3% della sabbia (ma in casi estremi si può arrivare anche a 7%) non è più ecologicamente sostenibile.

ALTRI PROCESSI DI FORMATURA

Altri processi di formatura delle anime meno utilizzati

sono:

- Il processo termoshock, che prevede l'utilizzo di resina fenoliche, ureiche o furaniche catalizzate da soluzioni acquose di sali acidi, ottenendo l'essiccamento esponendo le anime per pochi minuti a temperature di 350 - 400 °C
- Il processo lino-cure, che impiega una combinazione di olio e resine sintetiche a cui vengono aggiunti essicanti metallici come manganese, cobalto ed un isocianato. L'indurimento avviene per assorbimento di ossigeno dall'aria che porta alla formazione di poliuretano e all'ossidazione dell'olio.
- Il processo pep-set, che impiega due reagenti di poliuretano più due catalizzatori [1].

Oltre alle problematiche legate al rilascio di monomeri liberi (formaldeidi, fenolo) nell'ambiente di lavoro, i leganti organici presentano dei limiti anche in fase di colata in quanto sono soggetti all'evaporazione dei solventi, alla combustione e al cracking termico. Si ha quindi lo sviluppo di gas e fumi che devono essere abbattuti e che possono portare allo sviluppo di porosità soffiature e deformazioni geometriche all'interno del getto.

I LEGANTI INORGANICI

I leganti inorganici di silicato di sodio sono stati utilizzati nelle fonderie dalla metà del XX secolo. Tuttavia, a causa di alcune problematiche dovuti al loro utilizzo, come la scarsa vita di banco e l'assorbimento di umidità ambientale.

I vantaggi dei leganti organici COLD-BOX in termini di facilità d'uso, buona qualità dello stampo, maggiore affidabilità del processo ed efficiente recupero della sabbia li hanno resi popolari per l'uso in fonderia. Ma negli ultimi tempi è emersa una forte spinta verso una produzione più sostenibile. Vengono sollevate preoccupazioni sui composti organici volatili (COV) che vengono emessi a temperature elevate a causa della decomposizione termica dei leganti organici [3]

Ciò che accumuna le varie formulazioni di sistemi inorganici proposte dai fornitori, è l'utilizzo di un sistema legante bicomponente che comprende: un legante allo stato liquido composto da una percentuale variabile di silicati, fosfati e borati in soluzione acquosa ed altri additivi che hanno lo scopo di aumentare la bagnabilità

della soluzione al fine di utilizzare il legante liquido nella ragione di 1 – 3 % al massimo ed ad implementare le caratteristiche del prodotto finito; un additivo (o promotore) in polvere. Il promotore è composto da polveri anch'esse di varia natura, che hanno lo scopo di aumentare la bagnabilità della sabbia, di aumentare l'effetto legante del liquido, di diminuire l'assorbimento di acqua dall'umidità ambientale da parte dell'anima finita, di migliorare le proprietà di sterrabilità. Dove richiesto e necessario si può utilizzare più di un promotore.

Il silicato di sodio utilizzato nella componente liquida del legante viene modificato introducendo diverse sostanze chimiche nella matrice polimerica. Queste includono composti organici morfoattivi (contenenti gruppi funzionali come $-OH$, $-NH_2$, $=CONH$, $-COOH$, ecc.), polveri ultrafini di alluminosilicati (costituite da ioni come Mg^{2+} e Al^{3+}), e nanoparticelle di ossidi metallici (ZnO , MgO , Al_2O_3) in diverse soluzioni alcoliche. L'introduzione delle

nanoparticelle crea nuovi sistemi, detti nanocompositi, che modificano le proprietà del legante negli strati di interfaccia, migliorando le proprietà meccaniche e termiche del legante [3]

Il metodo più comunemente usato per la produzione di anime con legante inorganico è quello della disidratazione fisica delle anime tramite riscaldamento o, meno frequentemente, tramite microonde. Esistono anche dei processi di indurimento chimico che prevedono l'impiego di silicato bicalcico, ferro silicio, anidride carbonica o esteri, ad esempio acetati di alcool polivalenti, carbonati come propilen o butilen carbonati [4].

Questi processi hanno però un'efficienza limitata riguardo la resistenza meccanica, che migliora anche del 100% utilizzando il metodo di indurimento tramite riscaldamento o microonde, come si può osservare nel grafico sottostante.

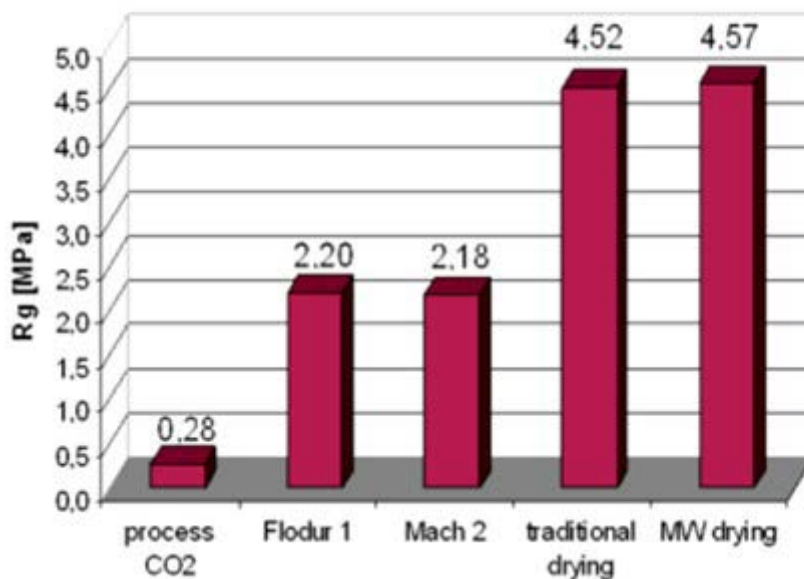


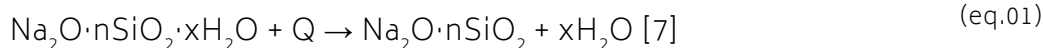
Fig.1 - Confronto della resistenza a flessione ottenuta con diversi processi: CO_2 , esteri liquidi, riscaldamento [5] / Comparison of flexural strength obtained by different processes: CO_2 , liquid esters, heating [5].

I processi di indurimento fisico sono caratterizzati dalla bassa concentrazione di legante, tempi di indurimento brevi e dalla parziale reversibilità della disidratazione, che garantisce una facile sterratura.

Di contro, l'assorbimento di acqua comporta problemi di stoccaggio in ambienti con elevata umidità relativa.

Alcuni additivi, come gli organosilani, possono aumentare la stabilità a lungo termine delle anime, che rimane nell'ambito delle 96 h [6].

Il processo di indurimento fisico cui va incontro la sabbia mischiata con la soluzione di silicato di sodio, può essere riassunta dalla seguente reazione:



Durante la disidratazione del silicato di sodio nel processo di riscaldamento per convezione, la reazione di indurimento consiste in pratica nel cambiamento delle proprietà reologiche del legante durante la transizione da stato viscoelastico a stato vetroso [7].

La procedura della disidratazione fisica delle anime prodotte in inorganico comporta l'utilizzo di una spara anime fornita di cassa d'anima riscaldata. La sabbia viene miscelata insieme ai promotori solidi e successivamente al legante liquido, nelle percentuali fornite dai produttori. Dopodiché, la miscela sabbia/legante/promotore viene sparata nella cassa d'anima calda (con temperature da 140°C a 200°C) alla pressione di 2 - 4 bar.

Il processo di indurimento è accelerato dal passaggio di aria calda che ha anche la funzione di asportare l'acqua evaporata. Dopo circa 40 - 60 s la fase di indurimento è terminata e l'anima può essere estratta dalla cassa.

JODOVIT ha implementato un sistema di leganti inorganici bicomponente INEX SYSTEM (INEX L per il legante liquido e INEX S per il promotore in polvere) atto a migliorare le caratteristiche meccaniche dell'anima ed a diminuire la tendenza delle stesse ad assorbire umidità ambientale.

Ci sono stati forniti dei campioni di legante inorganico di un noto concorrente (che da qui in avanti sarà chiamato INO X L per la parte liquida e INO X P per il promotore solido ed INO X per riferirsi all'intero sistema) ed abbiamo eseguito dei test di laboratorio, in fonderia di alluminio ed in animisteria in comparazione tra il prodotto della concorrenza, INEX SYSTEM con stesso legante liquido (che da ora in avanti sarà chiamato INOL 1) con promoto-

re di prima generazione (che da ora in avanti sarà indicato come INOP 1) e INEX SYSTEM con promotore di seconda generazione (INOP 2). La differenza tra i due promotori è sostanziale: il primo contiene delle sostanze organiche (tra cui polisaccaridi), polverino di carbone, che implementano la sterrabilità ed offrono un effetto anticrestine, ma hanno per l'appunto la problematica di rilasciare gas durante l'utilizzo. Il promotore di seconda generazione è completamente esente da sostanze organiche, contiene dei sali inorganici, silice pirogenica e minerali lamellari e aciculari a basso punto di fusione per un effetto anticrestine, minerali alluminosi per apportare alle catene Si-O il contributo delle catene Si-O-Al [8].

Il campione della concorrenza, essendo un prodotto noto ed omologato da molte fonderie ed animisterie, ci è stato utile per capire quali fossero i parametri di umidità e resistenza meccanica minimi necessari affinché un legante inorganico potesse considerarsi efficiente.

La scelta del legante liquido, dopo svariati test interni che non comprendono questo studio, è ricaduta su una soluzione di silicato sodio diluita in acqua con rapporto molare $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ di 2,27 con l'aggiunta di sali inorganici solubili e di un bagnante anionico che aiuta la penetrazione del liquido nella sabbia.

TEST DI LABORATORIO

È stata utilizzata per questi test una sabbia francese silicea 0,1- 0,3 e si sono utilizzati leganti e promotori nelle quantità descritte nella tabella 1. Per i dosaggi del sistema INO X (concorrente) si sono seguite le indicazioni riportate in scheda tecnica

Tab.1 - Proporzioni tra leganti e promotori utilizzati per il test. Le percentuali sono considerate in peso rispetto alla sabbia utilizzata. / Proportions of binders and promoters used in the test. The percentages are considered by weight in relation to the sand used.

Componente	INOL1 (legante liquido)	INOP1 (promotore I° generazione)	INOP2 (promotore II° generazione)	INO X L (legante liquido)	INO X P (promotore)
Quantità (%)	2,1	0,55	0,55	2,1	1,2

Sono stati preparati 24 cilindri per ogni test (INOL1 legante liquido + INOP1 promotore; INOL1 legante liquido + INOP2 promotore; INOX L legante + INOX P promotore), con la modalità seguente: la sabbia è stata miscelata con le quantità riportate in tabella 1 con il promotore e successivamente con il legante liquido all'interno di una molazza per circa 5 minuti. Dopodiché l'impasto è stato versato in un cilindro di acciaio preriscaldato alla temperatura di 200 °C e compattato usando 5 colpi di maglio del peso di 4 Kg. Un flusso di aria calda è stato insufflato per un tempo di 40 s, per poi procedere all'estrazione del cilindro. I cilindri hanno diametro 50 mm e altezza 60 mm (+/- 0.5%).

Su questi campioni sono stati eseguiti test riguardanti il contenuto di umidità e test di compressione mono assiale in condizioni ambientali differenti.

RESISTENZA MECCANICA ALLA COMPRESSIONE MONOASSIALE

I campioni sono stati sottoposti ad un ciclo di 24 h in un'ambiente a umidità e temperatura controllati (30 °C, 60% umidità relativa). Ogni ora, si è prelevato un campione per tipo dal forno e si è eseguita la prova di compressione monoassiale nell'arco delle 24 h. Nel grafico sottostante, sono stati riportati i valori riscontrati.

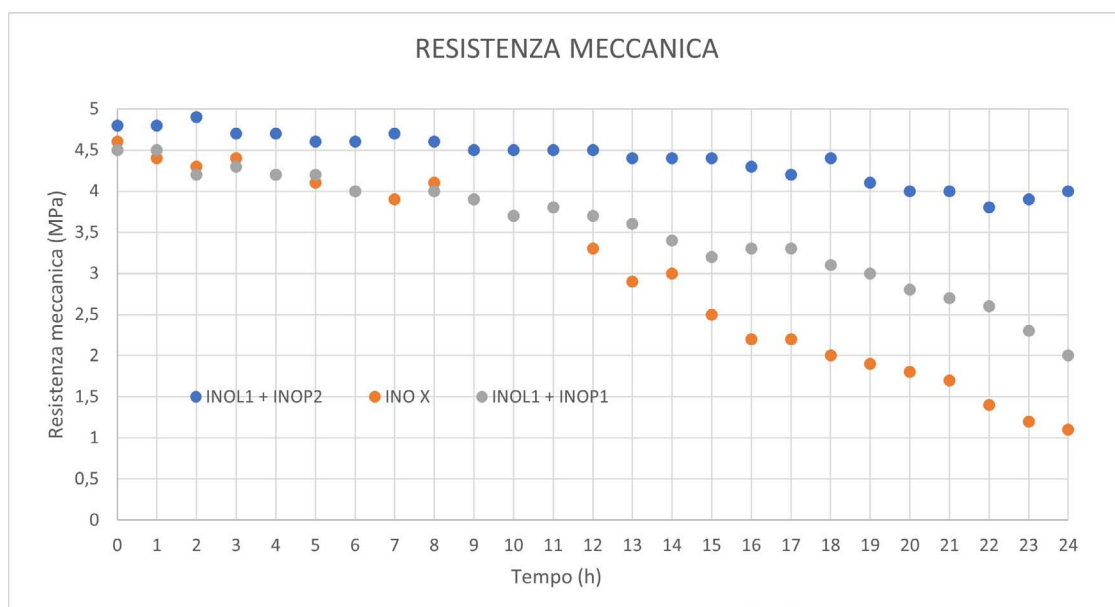


Fig.2 - Grafico della resistenza meccanica (Mpa) a compressione monoassiale dei tre leganti testati, nell'arco delle 24 h a temperatura di 30°C e 60% umidità relativa / Graph of the mechanical strength (Mpa) under single-axial compression of the three tested binders over 24 h at a temperature of 30°C and 60% relative humidity.

Nell'arco delle 24 h per INOL1 + INOP2 e, la resistenza meccanica a compressione monoassiale passa da 4,7 Mpa al tempo zero (provino appena estratto dal cilindro) a 4 Mpa, con una perdita di circa il 15% di resistenza meccanica, contro il 44% del prodotto ottenuto con INOL1 + INOP1 e contro il 77% circa del prodotto INOX.

UMIDITÀ

Per la misura dell'umidità sono stati utilizzati gli stessi

campioni del test precedente.

Dopo l'esecuzione della prova di compressione mono assiale, il materiale sciolto è stato posto in termobilancia a 200 °C per 1 h. La termobilancia misura la variazione di peso del campione durante il riscaldamento, restituendo il valore in percentuale di perdita di peso.

Nel grafico sottostante sono riportati i risultati ottenuti in % di umidità rilevata nell'arco delle 24 h.

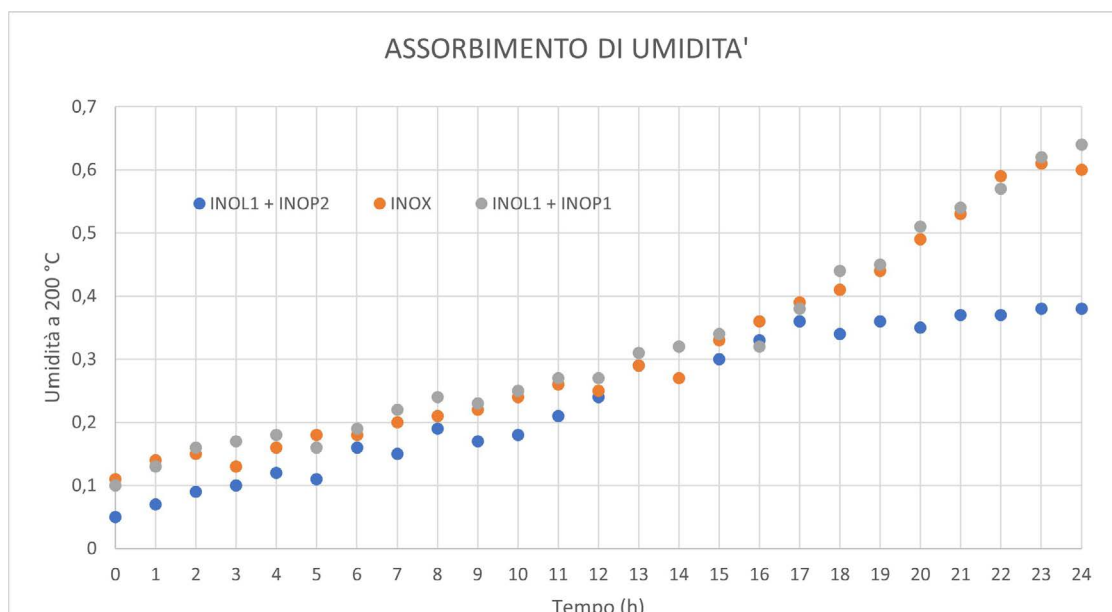


Fig.3 - Umidità a 200 °C dei tre leganti testati, nell'arco delle 24 h a temperatura di 30°C e 60% umidità relativa / Moisture at 200 °C of the three tested binders over 24 h at a temperature of 30°C and 60% relative humidity.

Come si può osservare dal grafico sovrastante, nell'arco delle 24 h per INOL1 + INOP2, l'umidità relativa del prodotto passa da 0,05% a 0,38%, l'umidità ottenuta con INOL1 + INOP1 da 0,11% a 0,60%, mentre il prodotto della concorrenza passa da 0,10% a 0,64%. Il cambio di promotore di prima e seconda generazione ha portato ad un assorbimento di acqua di circa la metà rispetto al legante con promotore di prima generazione e rispetto a INOX.

TEST IN FONDERIA

Per testare la qualità dei prodotti utilizzati e per verificare l'eventuale presenza di fumi ed il comportamento dell'anima dopo l'utilizzo, sono stati preparati ulteriori cilindri da testare in fonderia di alluminio.

In una staffa in sabbia, sono state preparati tre modelli cilindrici in cui inserire i campioni di anime per poi colarvi una lega di alluminio tipo 43500 alla temperatura di 675 °C.



Fig.4 - Test in fonderia. Cilindro N.5 INOLP1 + INOP2; cilindro N.6 INOL1 + INOP2, cilindro X INOX / Foundry test. Cylinder No.5 INOLP1 + INOP2; cylinder No.6 INOL1 + INOP2, cylinder X INOX.

Durante questo test, è stato osservato lo sviluppo di un certo quantitativo di fumo da parte del provino preparato utilizzando INOL1 + INOP2 e la totale assenza di fumi degli altri due provini.

È stata fatta una valutazione empirica sulla sterrabilità del materiale da parte dell'operatore di fonderia e non si sono notate differenze tra i 3 provini. Essendo la parte superiore dei cilindri esposta all'aria (per poter verificare meglio l'eventuale sviluppo di fumosità), la valutazione da parte dell'operatore sulla sterrabilità è stata fatta sulla parte inferiore dei stessi.

TEST IN ANIMISTERIA

Visto lo sviluppo di fumi durante il test in fonderia, dovuto

ragionevolmente alla presenza di componenti organiche nel promotore, si è deciso di testare in animisteria la sola combinazione INOL1 + INOP2 in comparazione al prodotto dello stesso competitor con cui si sono effettuati i test di laboratorio, utilizzando il metodo di indurimento fisico tramite cassa d'anima riscaldata a 200 °C e insufflazione di aria calda. Per il test si sono utilizzati leganti e promotori nelle stesse proporzioni in cui si sono effettuati i test di laboratorio.

Come si può osservare dalle immagini sottostanti, l'anima prodotta con INOL1 + INOP2, presenta una superficie migliore e bordi più regolari, mentre l'anima prodotta con INO X risulta leggermente butterata, con dei bordi meno regolari e definiti.



Fig.5-6 - Anime prodotte con INOL1 + INOP2 / Cores produced with INOL1 + INOP2.



Fig.7-8 - Anime prodotte con legante concorrente / Cores produced with competitor binder



Le due anime così prodotte sono state mantenute a condizioni ambiente per sette giorni, dopodiché si è effettuato un test di compressione monoassiale su due cilindri

delle stesse dimensioni ricavati dalle anime, ed il test di umidità in termobilancia.

Nella tabella sottostante sono riportati i risultati dei test.

Tab.2 - Umidità a 200 °C e resistenza alla compressione monoassiale delle anime prodotte / Moisture at 200 °C and monoaxial compression strength of manufactured cores.

TEST	INOL1 + INOP2	INO X
Umidità dopo 1 h dallo sforno (%)	0,08	0,10
Umidità 200 °C dopo 7 gg (%)	0,54	0,98
Carico di rottura allo sforno (Mpa)	6,0	5,50
Carico di rottura dopo 7 gg (Mpa)	4,50	2,50

COMMENTO DEI RISULTATI

In base alle prove precedentemente descritte, possiamo dedurre che anche una piccola parte di componente organica all'interno del promotore possa sviluppare potenziali fumosità e presenza di gas all'interno delle anime. È stato possibile dimostrare che una formulazione contenente esclusivamente prodotti inorganici possa avere la

stessa efficienza, se non addirittura maggiore, rispetto ad una formulazione "mista".

Con lo studio del promotore di seconda generazione si è inoltre notevolmente implementata la resistenza meccanica a compressione monoassiale e si è abbassato l'assorbimento dell'umidità da parte delle anime finite.

BIBLIOGRAFIA

- [1] M. G. Violante, Manuale delle Fonderie Direzione e coordinamento a cura di L. Iuliano, 2007.
- [2] G. Banchi, C. Nobler e D. Scala, Fonderie di ghisa di seconda fusione in Toscana (a cura di ARPAT, ISPESL, Regione Toscana), 2002.
- [3] N. Anwar, K. Jalava e J. Orkas, Experimental study of inorganic foundry sand binder for mould and cast quality, 2022.
- [4] J. Müller, D. Koch, M. Frohn e J. Körschgen, Mould material mixture having improved flowability, 2010.
- [5] K. Granat e D. Nowak, Application of microwaves for innovative hardening of environment-friendly water-glass moulding sands used in manufacture of cast-steel castings, 2011.
- [6] E. Senatore, Indagine sperimentale sul comportamento dei leganti inorganici per anime da fonderia, 2017.
- [7] M. Stachowicz, K. Granat, D. Nowak e K. Haimann, Effect of hardening methods of moulding sands with water glass on structure of bonding bridges, 2010.
- [8] C. Leonelli e M. Romagnoli, Geopolimeri, polimeri inorganici chimicamente attivati, 2011.