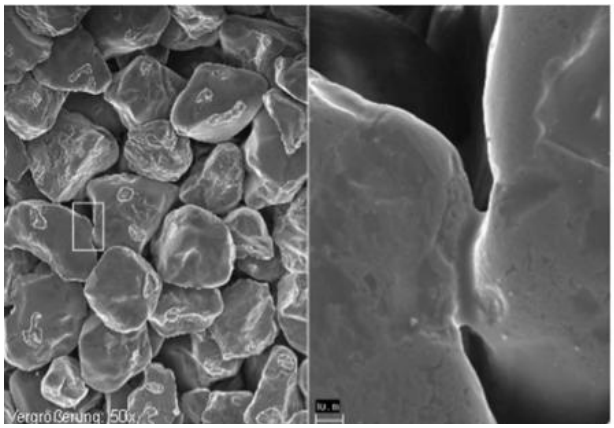
HÜTTENES-ALBERTUS
Chemische Werke GmbH

Wiesenstr. 23/64
D-40549 Düsseldorf
Phone:+49 211 50 87-0
Fax: +49 211 50 05 60
E-Mail: info@huettenes-albertus.com
Internet: www.huettenes-albertus.de

Estructuras de sistemas aglutinantes Cold -Box | Caja Fría y la posibilidad de influir en ellos

Dipl. -Ing . Frank Iden

El proceso de caja fría es una etapa adicional en el desarrollo de la tecnología central del macho.
Incluso 40 años después de la introducción de este sistema, numerosos proyectos de investigación se interesan por los problemas que surgen tanto con el proceso en sí mismo como con problemas relacionados con ella, tales como olor y la contaminación ambiental, humos, defectos de fundición, así como propiedades de resistencia y propiedades del macho. En cuanto a este último, se requieren niveles cada vez más altos de rendimiento en el proceso de fabricación de machos debido a los requisitos de diferentes tipos de geometrías más complejas del macho. En este contexto, la pregunta que surge es hasta qué punto la arena de moldeo fraguante funciona como criterio de fuerza o resistencia.
Las condiciones de la mezcla están ya establecidas durante la producción del material de moldeo, llamado, el proceso de moldeo. Durante la homogeneización con arena de sílice, los dos componentes del aglutinante se mezclan, envolviendo los granos de arena individuales con una delgada película. En el proceso, los granos de arena se recubren de manera uniforme, mientras que los huecos y surcos en la superficie del grano también se llenan con el agente aglomerante (véanse las Figuras 1 y 2).



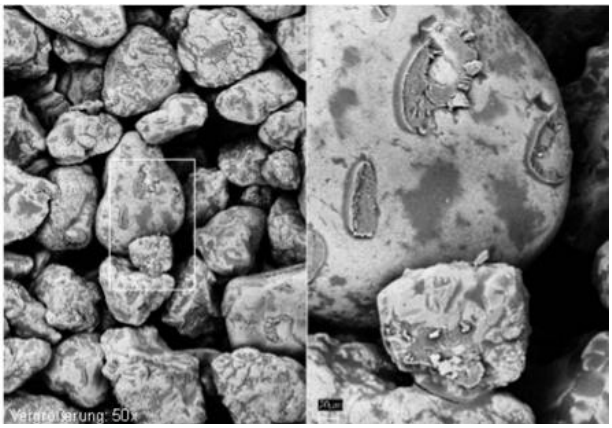
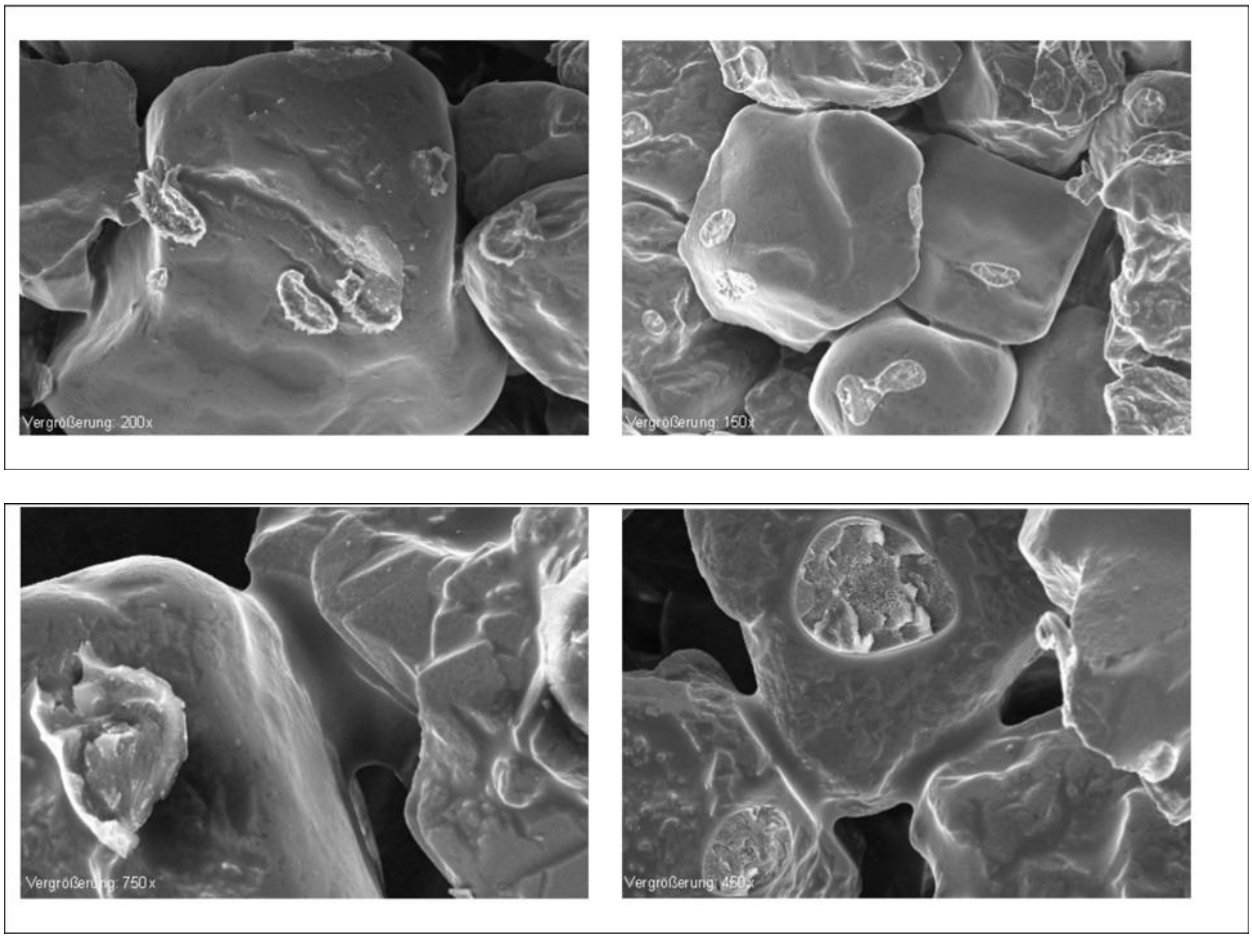


Figura 1 : granos de arena recubiertos / conectores de aglutinante Figura 2 : Huecos y surcos llenos de aglutinante

El espesor de la película de aglutinante se ve afectada esencialmente por la cantidad de agente aglomerante utilizado, así como por la textura de la superficie del grano la arena, por lo que se regula el tamaño de las superficies de contacto entre los granos de arena. En lo que respecta a su tamaño, los conectores de aglutinante resultantes dependen de la cantidad de aglutinante utilizado y el grano de arena. La figura 3 muestra algunos ejemplos de conectores de aglutinante.

© 2012 HA Düsseldorf

Wiesenstr. 23/64
D-40549 Düsseldorf
Phone:+49 211 50 87-0
Fax: +49 211 50 05 60
E-Mail: info@huettenes-albertus.com
Internet: www.huettenes-albertus.de



La configuración exacta de un conector aglutinante y por lo tanto, la base de la resistencia de moldeo de caja fría, se discutirá con mayor detalle en la sección siguiente. Durante la década de los 80 ya se realizaron y se publicaron Investigaciones genéricas y diferentes enfoques hacia la estructura del conector.
Estas publicaciones describían una capa gruesa de aglutinante en la superficie del conector aglutinante con una estructura interna globular. Estos resultados indican que el aglutinante de caja fría, en su mayor parte, está constituido por partículas esféricas de poliuretano unidas irregularmente, formando un marco de densidad variable, con esferas de un tamaño uniforme de aproximadamente 0,1 a 0.2µm. No se pudo encontrar una estructura celular en el conector.
Estos estudios anteriores muestran que las grietas del conector aglutinante son franjas transgranulares. No hubo indicios de filo o fracturas fragmentadas esféricas. Se concluyó que la resistencia de la unión de partículas de poliuretano era muy relevante para la resistencia de los componentes del marco con diversas estructuras de reactividad [1] .

© 2012 HA Düsseldorf

Wiesenstr. 23/64
D-40549 Düsseldorf
Phone:+49 211 50 87-0
Fax: +49 211 50 05 60
E-Mail: info@huettenes-albertus.com
Internet: www.huettenes-albertus.de

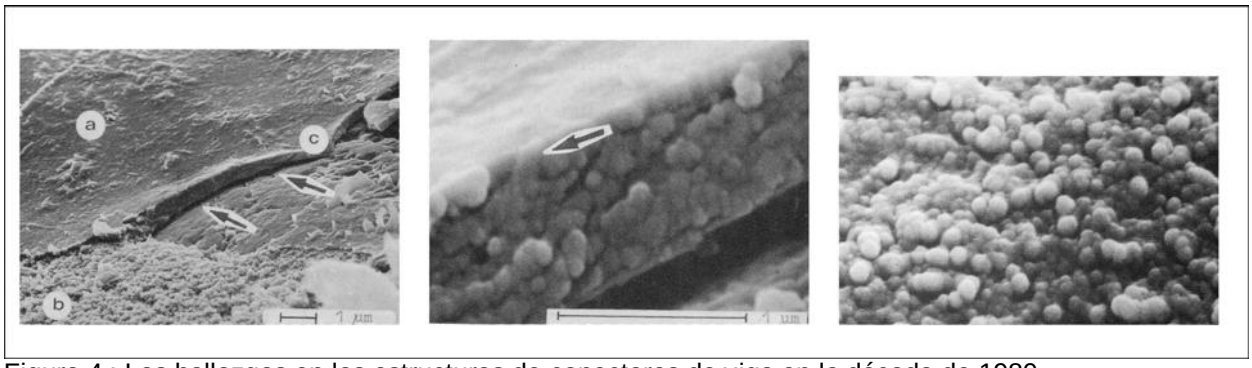


Figura 4 : Los hallazgos en las estructuras de conectores de viga en la década de 1980

Sin embargo, los sistemas de caja fría han evolucionado significativamente en los últimos años. Además del mejor uso del poliol e isocianato otras modificaciones esenciales en los disolventes se convirtieron en realidad. Debido a estos avances, surge la necesidad de considerar la mezcla teniendo mucho mas en cuenta los sistemas aglutinantes. Por lo tanto se investigó con detalle la estructura y la génesis de los conectores de aglutinante. El objetivo principal en este estudio es la morfología de los conectores de aglutinante, ya que sientan las bases para la resistencia y las principales propiedades de la mezcla. Para esto, se utilizan los microscopios electrónicos de barrido para analizar con mas detalle las superficies de fractura de los conectores de aglutinante. Fue en la piel exterior de los conectores de aglutinante donde se observó una capa de superficie lisa y densa. Esta envoltura comprimida revelaba una estructura significativamente diferente, similar a la del poliuretano celular. Dentro de esta estructura celular son claras las diferencias en cuanto a la densidad aparente en el nucleo del conector conector . Tanto desde los poros finos en la zona fronteriza de conector coralino - como en el nucleo central. Estas diferencias de densidad permiten una clasificación en diferentes fases .

© 2012 HA Düsseldorf

Wiesenstr. 23/64 Phone:+49 211 50 87-0 E-Mail: info@huettenes-albertus.com
D-40549 Düsseldorf Fax: +49 211 50 05 60 Internet: www.huettenes-albertus.de

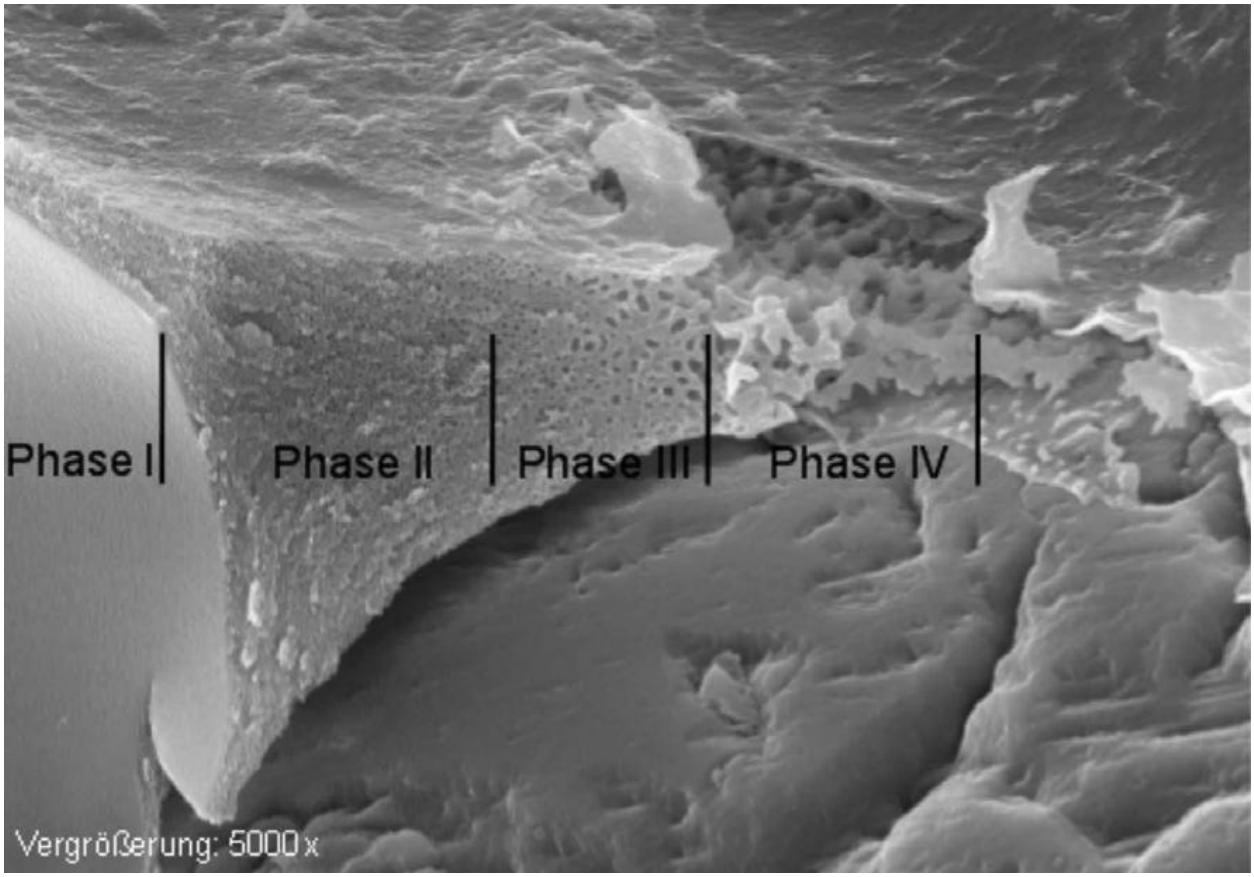


Figura 5: Estructura del conector (sección transversal) con la clasificación de las diferentes fases

- Fase I:
  Capa exterior densa
- Fase II:
  Estructura con poros finos
- Fase III:
  Estructura con poros gruesos
- Fase IV:
  Estructura en forma de coral

La pregunta que surge, sin embargo, es saber cómo las diferencias de densidad de síntesis - y por lo tanto las diferentes estructuras - se crean y / o lo que les ha causado. Se deben observar tres enfoques diferentes

- Endurecimiento direccional debido a la aplicación de gases amina;
- Densidad de la estructura dependiendo del endurecimiento / velocidad de reacción;
- Estructura porosa dependiendo de los disolventes utilizados

© 2012 HA Düsseldorf

Wiesenstr. 23/64 Phone:+49 211 50 87-0 E-Mail: info@huettenes-albertus.com
D-40549 Düsseldorf Fax: +49 211 50 05 60 Internet: www.huettenes-albertus.de

Un tipo de endurecimiento direccional se lleva a cabo en el proceso de caja fría debido a la gasificación con un catalizador. Los avances de aminas gaseosas desde el borde del conector a su centro. En comparación, el proceso de PU-No-Bake (o Pentex) es claramente diferente. Al igual que en el proceso de caja fría, este método también se basa en un aglutinante de poliuretano. En este caso el catalizador que acelera la reacción se mezcla directamente en la mezcla de arena de moldeo. La velocidad de endurecimiento puede ser controlada con precisión a través de la cantidad de catalizador añadido. Con la dosis de uso común en las aplicaciones prácticas, este método produce una velocidad de endurecimiento considerablemente más lento que el proceso de caja fría. Los resultados de las investigaciones con microscopios electrónicos de barrido demuestran claramente la diferencia entre la estructura del conector aglomerante interna del proceso de la PU-n-Bake-y el proceso de caja fría de la PU.

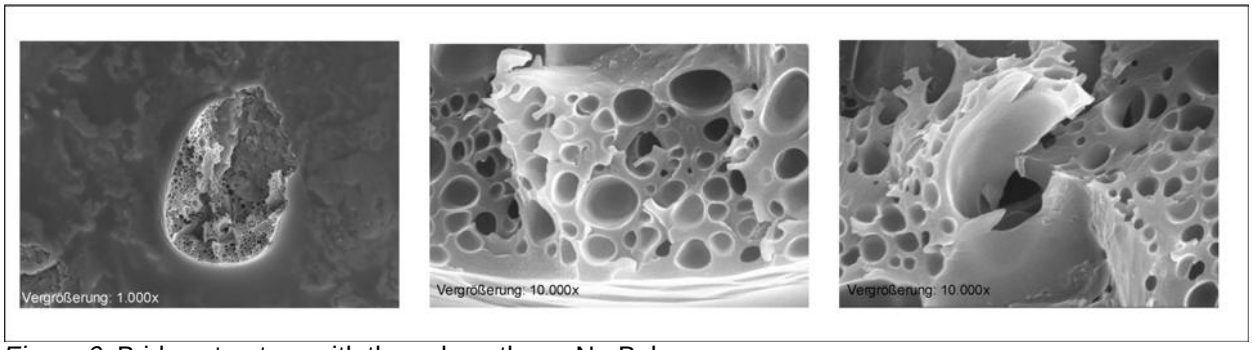


Figure 6: Bridge structure with the polyurethane-No-Bake process

En el proceso de la PU-no-Bake se forma un marco de poliuretano celular distribuido uniformemente a través de toda la sección transversal del conector, es decir , poros relativamente grandes similares a los de la Fase III del proceso de caja fría . Debido a la distribución uniforme del catalizador no hay diferencias entre las fases. A lo largo del conector, los grupos NCO del activador (componente de isocianato) se activan simultáneamente, y no se produce el endurecimiento de los correspondientes frentes de endurecimiento.

En general, se produce un desplazamiento de los disolventes durante la formación del poliuretano en la transición de la fase de líquido a sólido. En el proceso de la PU - no-Bake, no es posible un desplazamiento hacia el centro de conector debido al endurecimiento simultáneo a través de toda la sección transversal del conector. Los disolventes permanecen atrapados en el marco de poliuretano distribuidos de manera uniforme (inclusiones) .
Por otra parte , se puede suponer que las diferentes densidades estructurales son causadas por variación de las velocidades de reacción en la sección transversal del conector. La formación de células está vinculada directamente a la velocidad de endurecimiento . En el proceso , la velocidad de reacción puede verse afectada por un número de diferentes factores , tales como el uso y el tipo de catalizador , la reactividad de la resina , y la temperatura de la arena.

© 2012 HA Düsseldorf

Wiesenstr. 23/64 Phone:+49 211 50 87-0 E-Mail: info@huettenes-albertus.com
D-40549 Düsseldorf Fax: +49 211 50 05 60 Internet: www.huettenes-albertus.de

Una comparación de dos capas de aglutinante (aglutinante puro, no una mezcla de arena de moldeo) endurecido con y sin catalizador, respectivamente, muestra diferencias significativas (Figura 7). Es obvio lo hizo la velocidad de reacción tiene un efecto sustancial en el tamaño de los poros y distribución de poros.

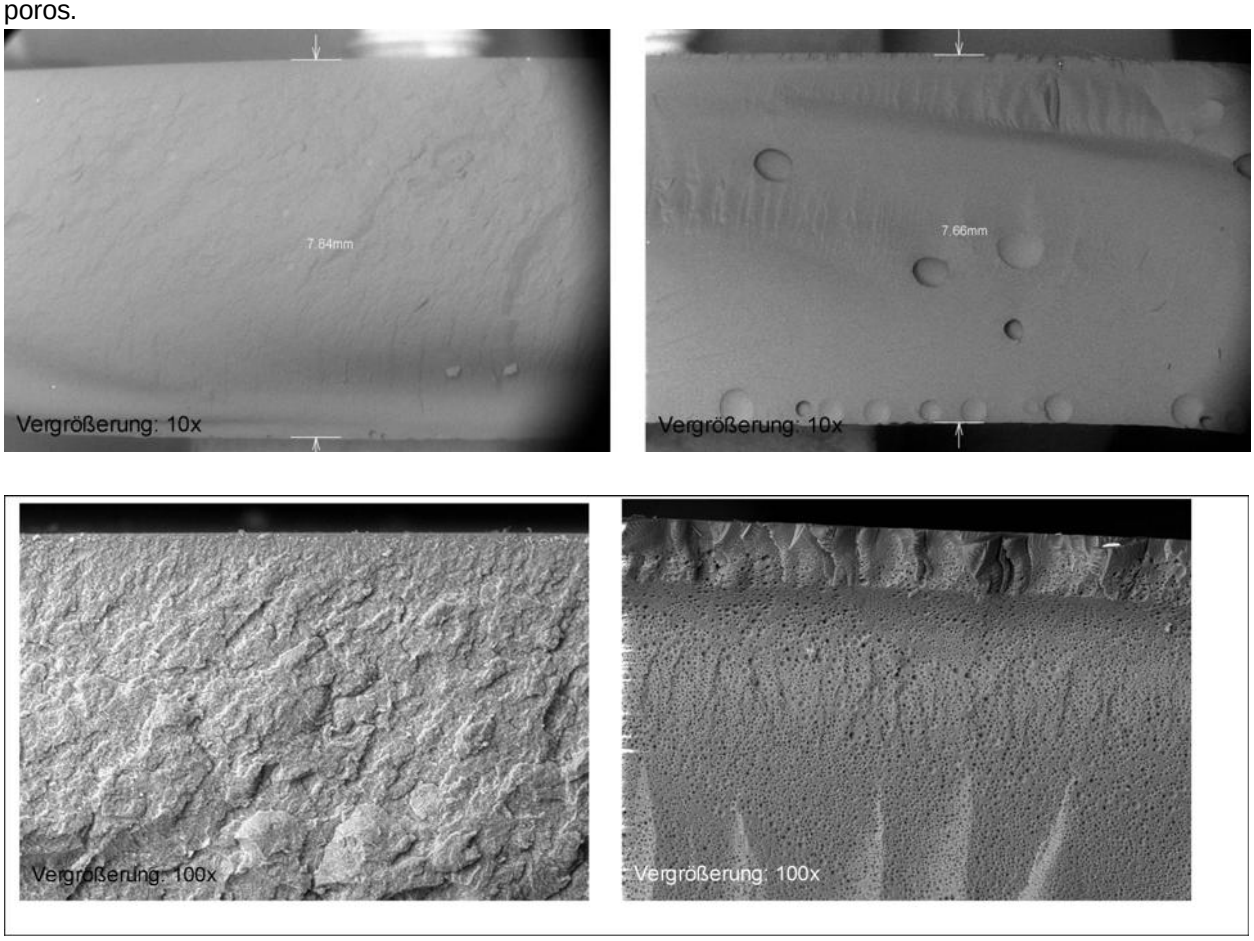


Figura 7: capas de aglutinante PU-No-Bake, endurecido con el catalizador (izquierda) y sin catalizador (derecha)

El catalizador también tiene un efecto significativo sobre la velocidad de reacción. El proceso de Caja-Fría utiliza aminas terciarias como catalizadores. Las cuatro aminas habitualmente disponibles incluyen trietilamina (TEA), dimetil isopropilamina (DMIA), dimetil etilamina (DMEA), y dimetil-N-propilamina (DMPA), con características significativamente diferentes. Una comparación de DMIA y DMEA, por ejemplo, muestra que DMEA tiene un comportamiento mucho más "reactivo" debido a su estructura molecular.

© 2012 HA Düsseldorf

Wiesenstr. 23/64 Phone:+49 211 50 87-0 E-Mail: info@huettenes-albertus.com
D-40549 Düsseldorf Fax: +49 211 50 05 60 Internet: www.huettenes-albertus.de

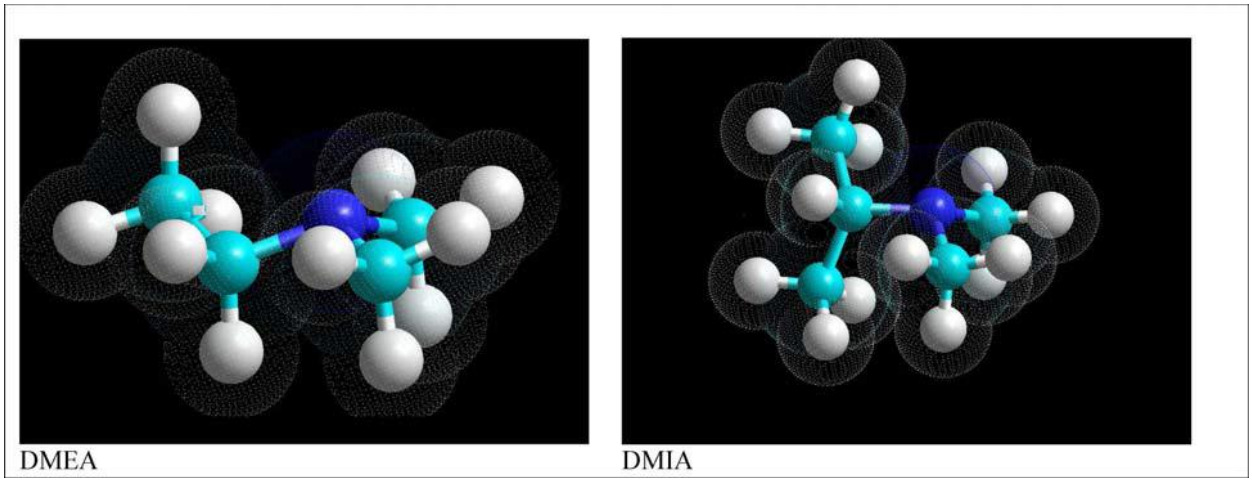


Figura 8: Estructura molecular de dimetil amina y dimetil isopropilamina

La reactividad del catalizador afecta a la velocidad de endurecimiento y por lo tanto la formación de la estructura del conector. Las diferencias en la forma de las fases son evidentes, independientemente de las cuatro fases existentes con los diversos catalizadores (Figura 9). Cuando se usa DMEA, por ejemplo, la segunda fase es mucho más clara. Por otro lado, la fase de transición y la fase de la estructura en forma de coral son marcadamente menos pronunciadas. Por otra parte,cambia la forma en la estructura de coral. Se pueden observar paredes más estables con cavidades y grandes agujeros.

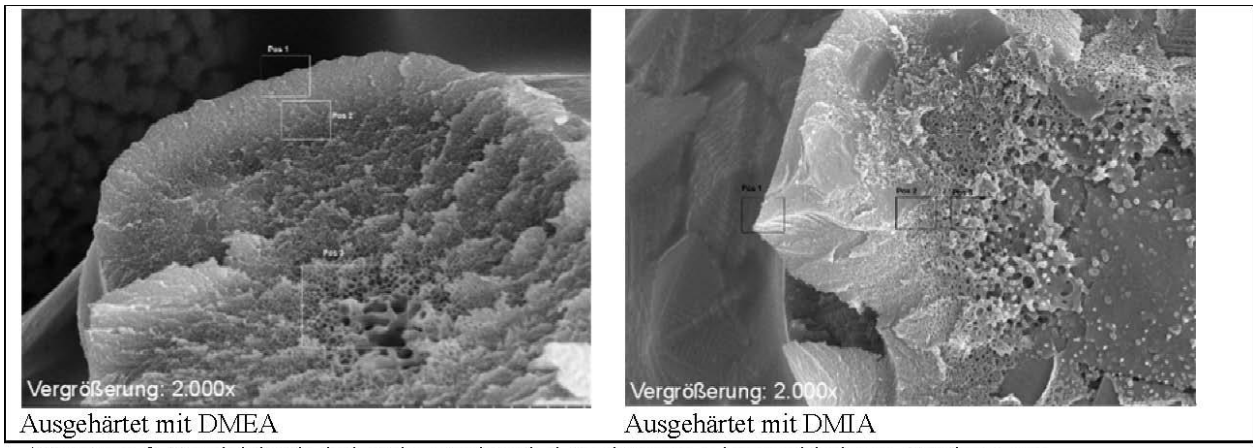


Figura 9: Comparación de la estructura del conector ligante cuando se endureció con diferentes catalizadores

[Ampliación: 2000 x endurecidos con DMEA endurecido con DMIA]

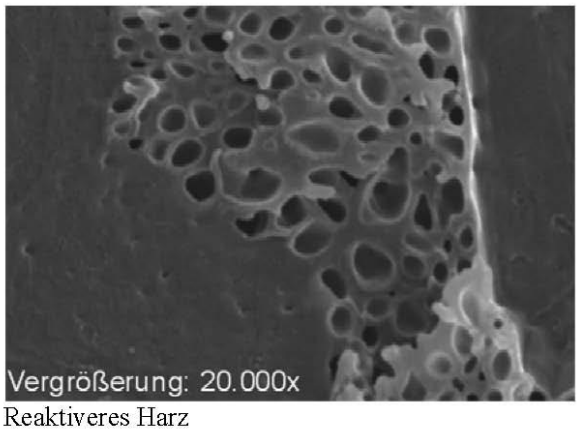
La velocidad de reacción también puede verse afectada por la reactividad de la resina. El componente de poliol es crucial para la formación rápida y completa de poliuretano. Una mirada más cercana a las estructuras de los conectores de dos componentes de la resina con diferente

© 2012 HA Düsseldorf

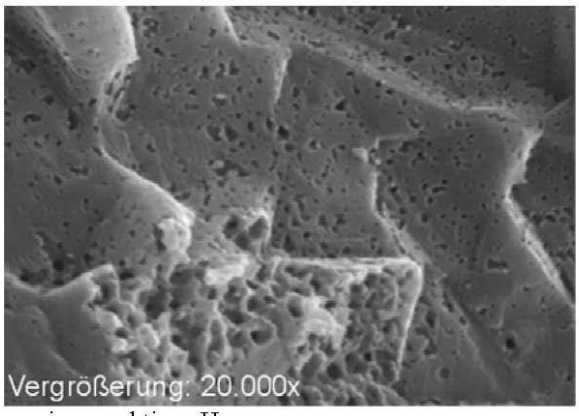
Wiesenstr. 23/64 Phone:+49 211 50 87-0 E-Mail: info@huettenes-albertus.com
D-40549 Düsseldorf Fax: +49 211 50 05 60 Internet: www.huettenes-albertus.de

reactividad (Figura 10) sugiere que la capa externa tiene una densidad más baja cuando se utiliza la resina menos reactiva.

La superficie del conector ya muestra signos de porosidad. La velocidad de reacción es insuficiente para formar una capa densa. En cambio, los gases difusión (CO2) y los disolventes pueden formar inclusiones más grandes que se encuentran atrapados en la estructura de solidificación. A la inversa, la capa exterior generalmente densa se remonta a una reacción rápida y completa entre el poliol y el isocianato.



Reaktiveres Harz



weniger reaktives Harz

Figura 10: Comparación de resinas con diferente reactividad

[ampliación: 20000 x resina más reactivo menos reactivo resina]

La temperatura de la arena también tiene un impacto en la velocidad de reacción. Por regla general se afirma que un aumento en la temperatura de la arena de apenas 10 ° C duplicará la velocidad de reacción.
Aparte de los efectos habituales en los puntos fuertes, la mayor temperatura de la arena y la aceleración resultante de la reacción ya se pueden observar a partir de las estructuras del conector.La siguiente tabla muestra las diferencias:

© 2012 HA Düsseldorf

Wiesenstr. 23/64 Phone:+49 211 50 87-0 E-Mail: info@huettenes-albertus.com
D-40549 Düsseldorf Fax: +49 211 50 05 60 Internet: www.huettenes-albertus.de

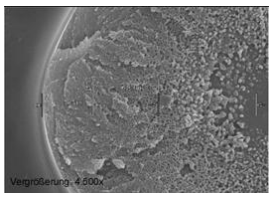
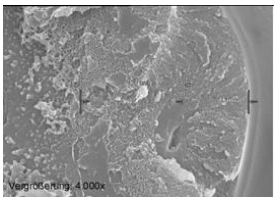
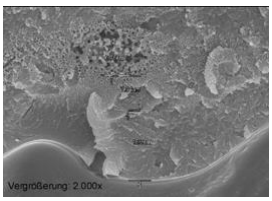
	20 °C	25 °C	30 °C
			
Phase I+II	**27 %**	**28 %**	**43 %**
Phase III	**39 %**	**42 %**	**31 %**
Phase IV	**34 %**	**30 %**	**26 %**

Figura 11 : Ampliación de las fases individuales, segun el aumento de la temperatura

La tabla (Figura 11) demuestra claramente que las características de cada fase cambian significativamente a medida que aumenta la temperatura. Cuando la temperatura de la arena se eleva la segunda fase se lleva a un área más grande de la sección transversal del conector , mientras que el tercero y - sobre todo - cuarta fase se hacen más pequeñas y menos distintas . Esto también confirma la relación entre la velocidad de reacción y el tamaño de poro .
Los exámenes de la conduccion de aglutinantes y sus estructuras han demostrado que, en general, existen cuatro fases diferentes de la densidad , que resulta del endurecimiento direccional por amina de gasificación . El endurecimiento se realiza desde fuera hacia dentro . La densidad correspondiente de la estructura y las formas que toma se debe a la velocidad de endurecimiento . La morfología de la estructura del aglutinante, sin embargo , no depende tanto de la velocidad de endurecimiento como de los disolventes utilizados . El tipo y la cantidad de disolvente deben tenerse en cuenta como factores de influencia .
Una mirada en la conducción del aglutinante de un macho de shell-moulding (moldes en cascáscara) de disolvente ilustra la diferencia:

© 2012 HA Düsseldorf

Wiesenstr. 23/64 Phone:+49 211 50 87-0 E-Mail: info@huettenes-albertus.com
D-40549 Düsseldorf Fax: +49 211 50 05 60 Internet: www.huettenes-albertus.de

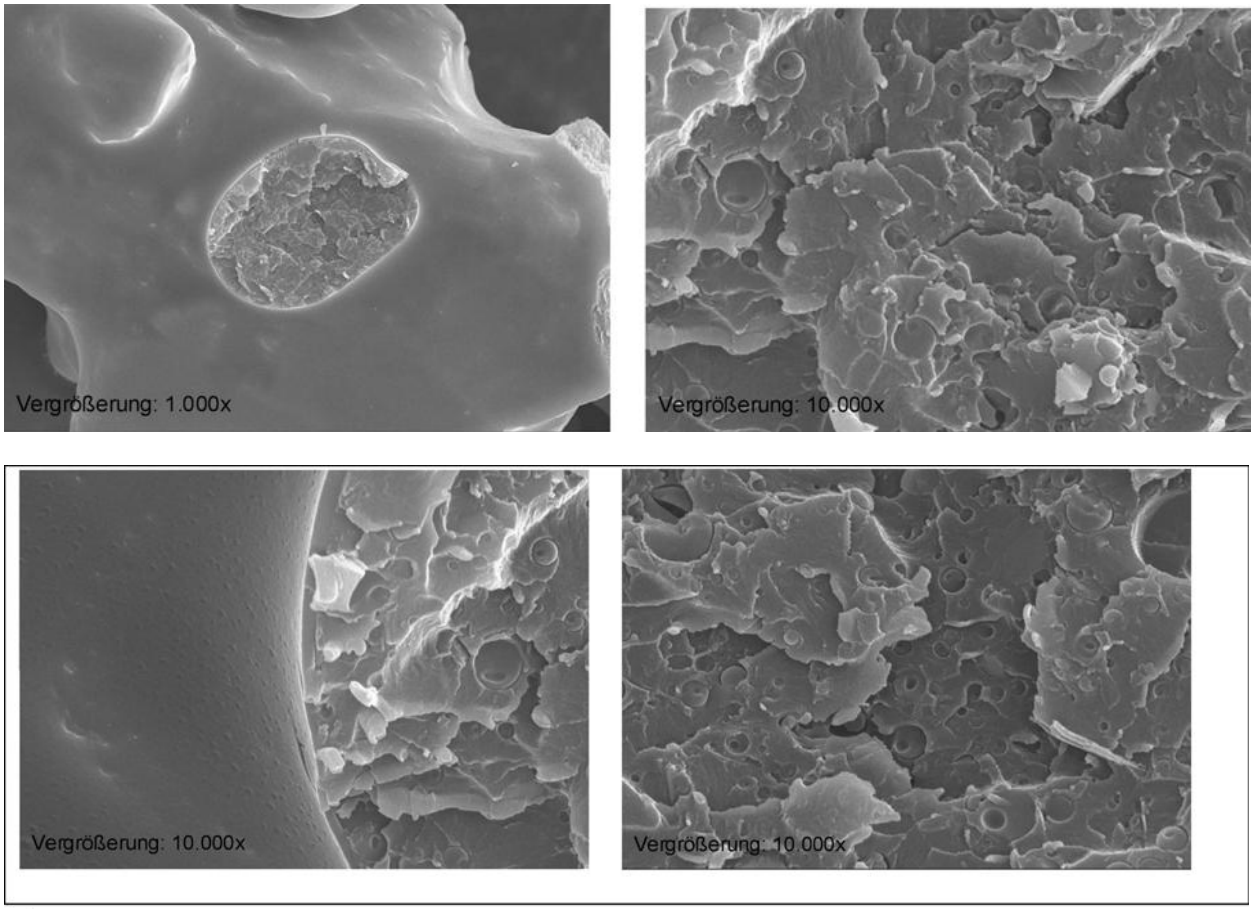


Figura 12: Conector de carpeta de un macho de concha moldeo

En este caso, la estructura es densa y pizarrosa, y – aparte de algunas inclusiones aisladas - no porosa. Esto demuestra que un sistema de disolventes no crea una estructura porosa. Dado que el proceso de cáscara de moldeo utiliza un sistema aglutinante químicamente diferente, se examinó más detenidamente el efecto de diversos grados de contenido de disolvente utilizado en el proceso de caja fría. Las cantidades de los disolventes utilizados variaron entre -10 por ciento y +10 por ciento. Por otra parte, fue probado un sistema libre de disolvente (Figura 13).
Incluso las imágenes de previsualización muestran las diferencias. El sistema libre de disolvente no muestra ninguna estructura identificable. Es un conector de poliuretano totalmente masivo, y no se puede identificar ninguna estructura pizarrosa - como en el proceso de moldeo de cascara -. Incluso con las dos variantes utilizando 10 por ciento más o menos disolvente, muestra claramente que la cantidad de disolvente tiene un efecto sobre la porosidad en el conector.

© 2012 HA Düsseldorf

Wiesenstr. 23/64 Phone:+49 211 50 87-0 E-Mail: info@huettenes-albertus.com
D-40549 Düsseldorf Fax: +49 211 50 05 60 Internet: www.huettenes-albertus.de

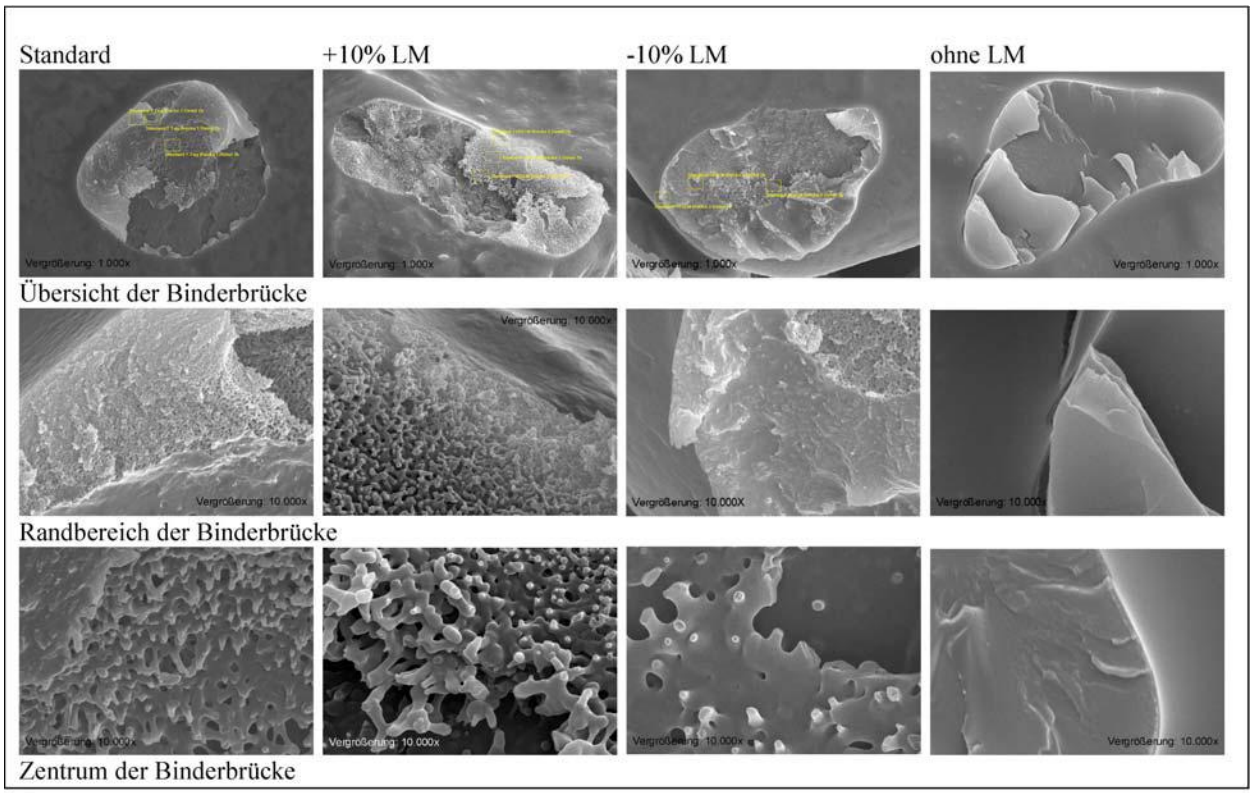


Figura 13: Carpeta de Cold-Box con distintos grados de contenido de solvente
[Estándar - Listado de puente ligante - Hijos de un puente ligante - Centro de puente ligante]

Basándose en estos resultados, se puede decir que los espacios de los poros en la estructura de poliuretano son causados por los disolventes. Cuando se forma poliuretano, el poliuretano y el disolvente son incompatibles en la transición de la fase de sólido a líquido. En el proceso, el disolvente se desplaza y queda atrapado en la estructura en la forma de las inclusiones y vacíos. Además de la cantidad de disolvente, el tipo de disolvente también afecta a la estructura. El grado de incompatibilidad depende del disolvente y de sus características. En el siguiente, los tres disolventes utilizados con más frecuencia se comparan: el sistema aromático CB, el sistema alifático CB y el sistema de silicato CB.

© 2012 HA Düsseldorf

Wiesenstr. 23/64 Phone:+49 211 50 87-0 E-Mail: info@huettenes-albertus.com
D-40549 Düsseldorf Fax: +49 211 50 05 60 Internet: www.huettenes-albertus.de

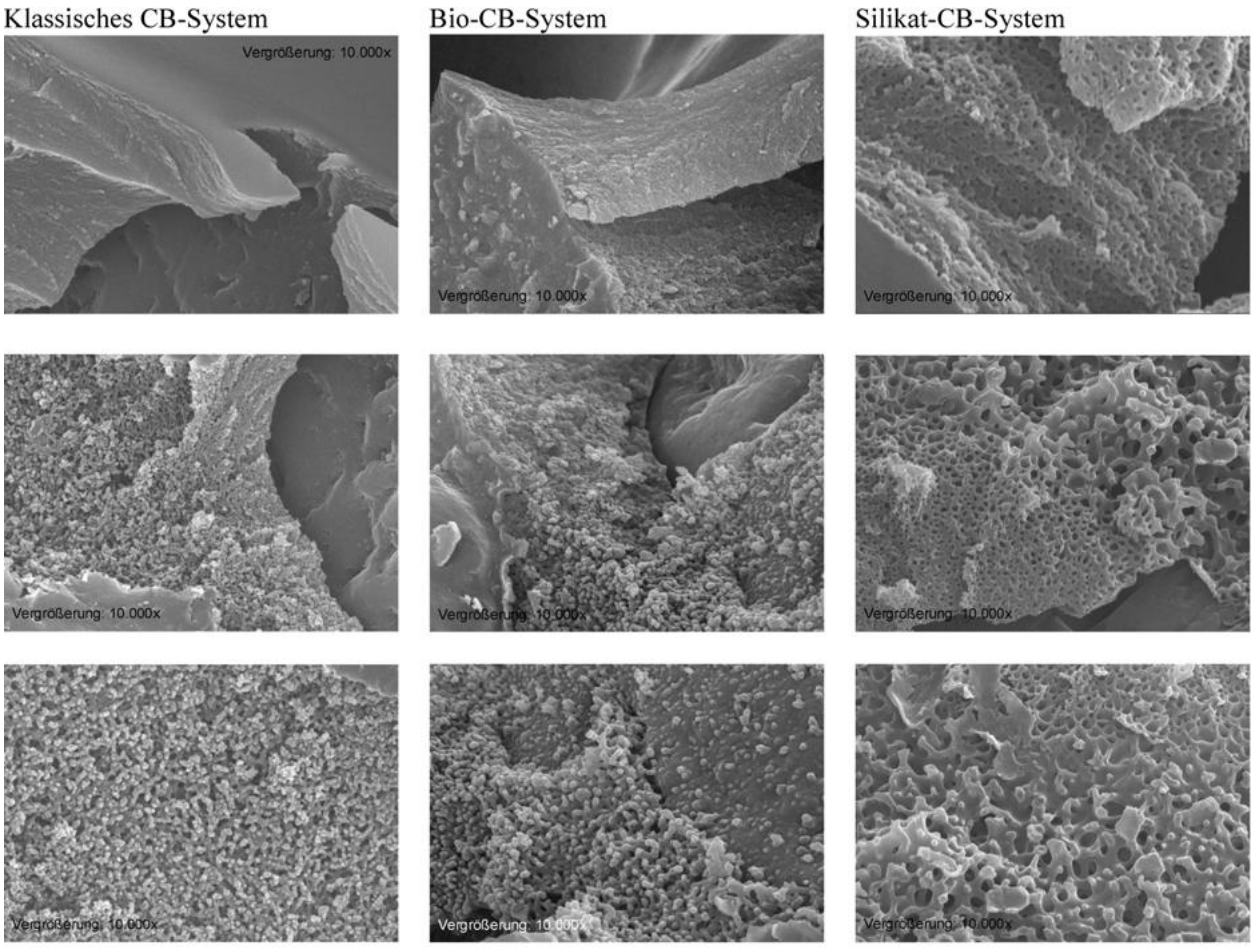


Figura 14: Comparación de diferentes combinaciones de disolventes
[sistema Classic CB - sistema de Bio-CB – CB sistema de silicato; ampliación: 10.000 x]

La imagen ilustra el efecto que tiene el tipo de disolvente. Las cuatro fases de los tres sistemas son claramente discernibles, pero cada sistema tiene una estructura diferente.

En conclusión, las estructuras de conducción de aglutinante Cold Box son causadas por; el endurecimiento direccional debido a la aplicación de gases amina, la velocidad de endurecimiento, así como los disolventes utilizados. El desarrollo de las fases individuales tiene las siguientes consecuencias:

• 1 ª y 2 ª fase (capa densa / capa ligeramente porosa)
o Endurecimiento rápido
o El disolvente se desplaza hacia el exterior y, en cierta medida, finamente dispersa en la estructura de poliuretano.

© 2012 HA Düsseldorf

Wiesenstr. 23/64 Phone:+49 211 50 87-0 E-Mail: info@huettenes-albertus.com
D-40549 Düsseldorf Fax: +49 211 50 05 60 Internet: www.huettenes-albertus.de

• 3 ª fase (capa porosa)

o Reacción un poco más lento , amina no puede penetrar tan fácilmente
o La estructura que se forma desplaza el disolvente más adentro
o Además , se forma CO2 (reacción entre el agua y el isocianato)

• 4 ª fase (muy poroso en forma de coral)

o reacción enormemente desacelerado
o Gran excedente de disolvente
o se desarrolla Más CO2
o agotamiento del material de partida para la formación de poliuretano

Nuevas perspectivas en el desarrollo de la resistencia de los sistemas de Cold -Box

Durante el séptimo Formstoff - Tage en 2008 , los resultados sobre el efecto del almacenamiento central fueron publicados en el marco de la investigación sobre los parámetros de calidad de la producción de base en el proceso de Cold -Box . Estos resultados mostraron claramente que la resistencia aumentó aún más durante un período de almacenamiento de machos de 14 días (véase la Figura 15) . En principio , se supuso que los machos de la caja fría, casi han alcanzado su resistencia final después de 24 horas . Estos resultados , sin embargo , describen un sistema de caja fría de silicato , lo que sugiere que con esta nueva generación de disolventes tiene lugar un mayor endurecimiento.

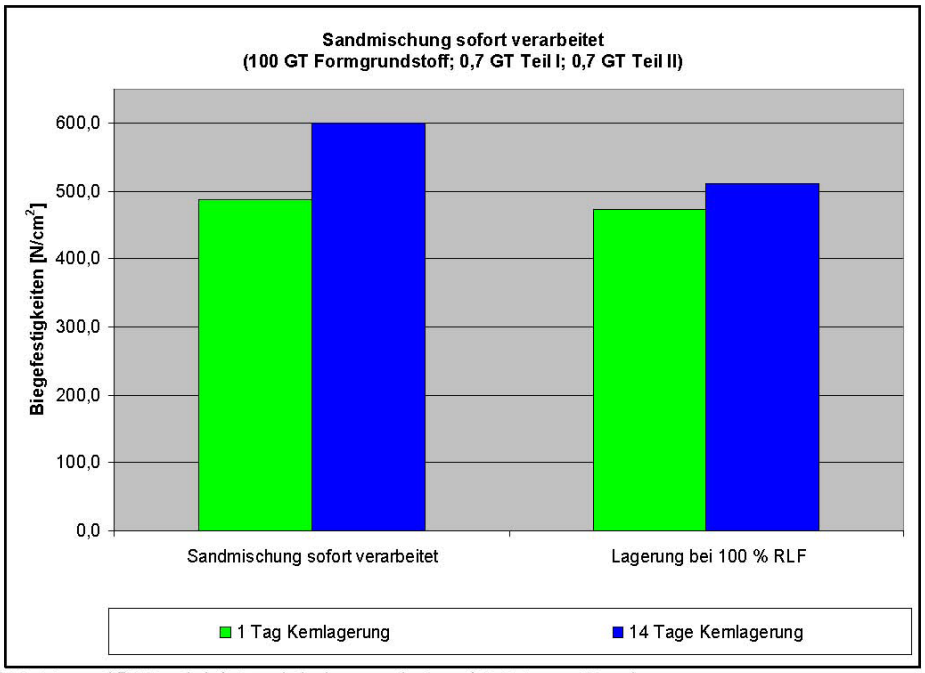


Abbildung 15: Vergleich Festigkeiten nach 1 und 14 Tagen Kernlagerung
Figura 15: Comparación de la resistencia después de 1 día y 14 días de almacenamiento del macho.

Dipl.-Ing. Frank Iden - Structures of Cold-Box binder systems and the possibility of influencing them

© 2012 HA Düsseldorf

Wiesenstr. 23/64 Phone:+49 211 50 87-0 E-Mail: info@huettenes-albertus.com
D-40549 Düsseldorf Fax: +49 211 50 05 60 Internet: www.huettenes-albertus.de

[Mezcla de arena, procesada inmediatamente (100p.bw de arena de moldeo, 0.7pbw de la Parte I, 0.7pbw de la Parte II de Resistencia a la flexión N/cm2, mezcla de arena, procesada de inmediato, el almacenamiento a 100% de humedad relativa;. 1 día de almacenamiento nucleo, 14 días de almacenamiento nucleo]

Sobre la base de estos hallazgos, se llevaron a cabo investigaciones sobre el almacenamiento de macho y la curva de fuerza/resistencia de los aglutinantes de la caja fría. Aparte del sistema de silicato utilizado hasta entonces, un sistema aromático y un sistema alifático fueron examinados por sus curvas de resistencia durante un período de tiempo más largo.
El gráfico muestra claramente el mayor aumento en la fuerza. Dentro de la primera semana, la fuerza aumenta por otro aprox. 20 por ciento (después de 24 horas).

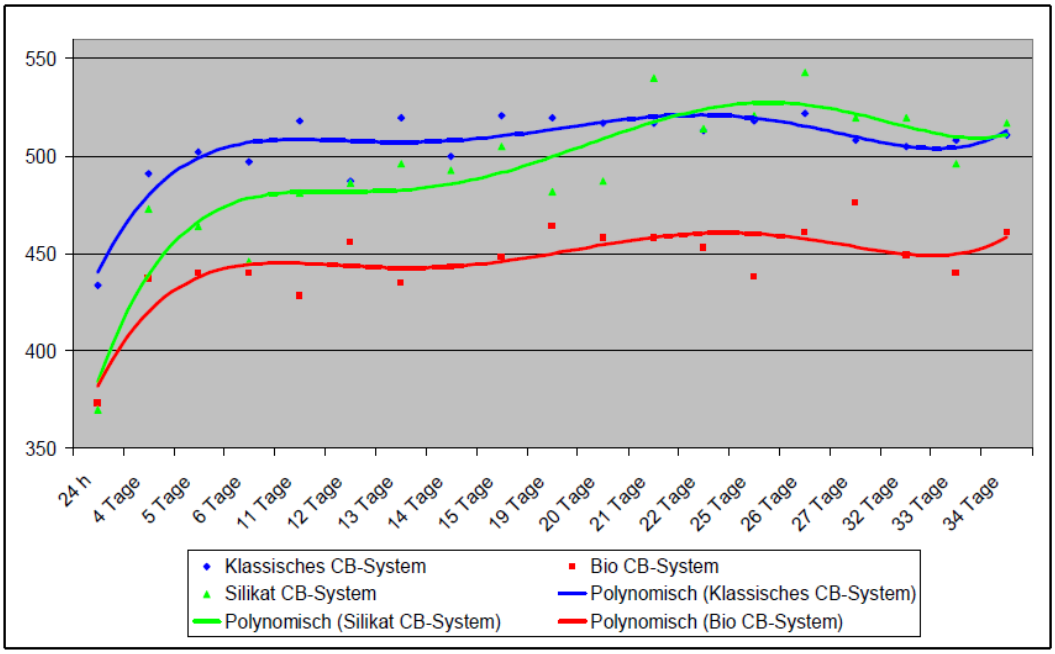


Figura 16: Curva de resistencia superior a 1 mes (diferentes variantes disolventes)
[clásico sistema CB, CB sistema de silicato polinómica (sistema CB silicatos), el sistema de Bio-CB, polinómica (sistema CB clásico), polinomio (Bio-CB del sistema)]

Para hablar sobre la cuestión de si este comportamiento está relacionado con los productos básicos que se utilizan, también se examinaron los sistemas de caja fría de otros fabricantes en este período de tiempo.

© 2012 HA Düsseldorf

Wiesenstr. 23/64 Phone:+49 211 50 87-0 E-Mail: info@huettenes-albertus.com
D-40549 Düsseldorf Fax: +49 211 50 05 60 Internet: www.huettenes-albertus.de

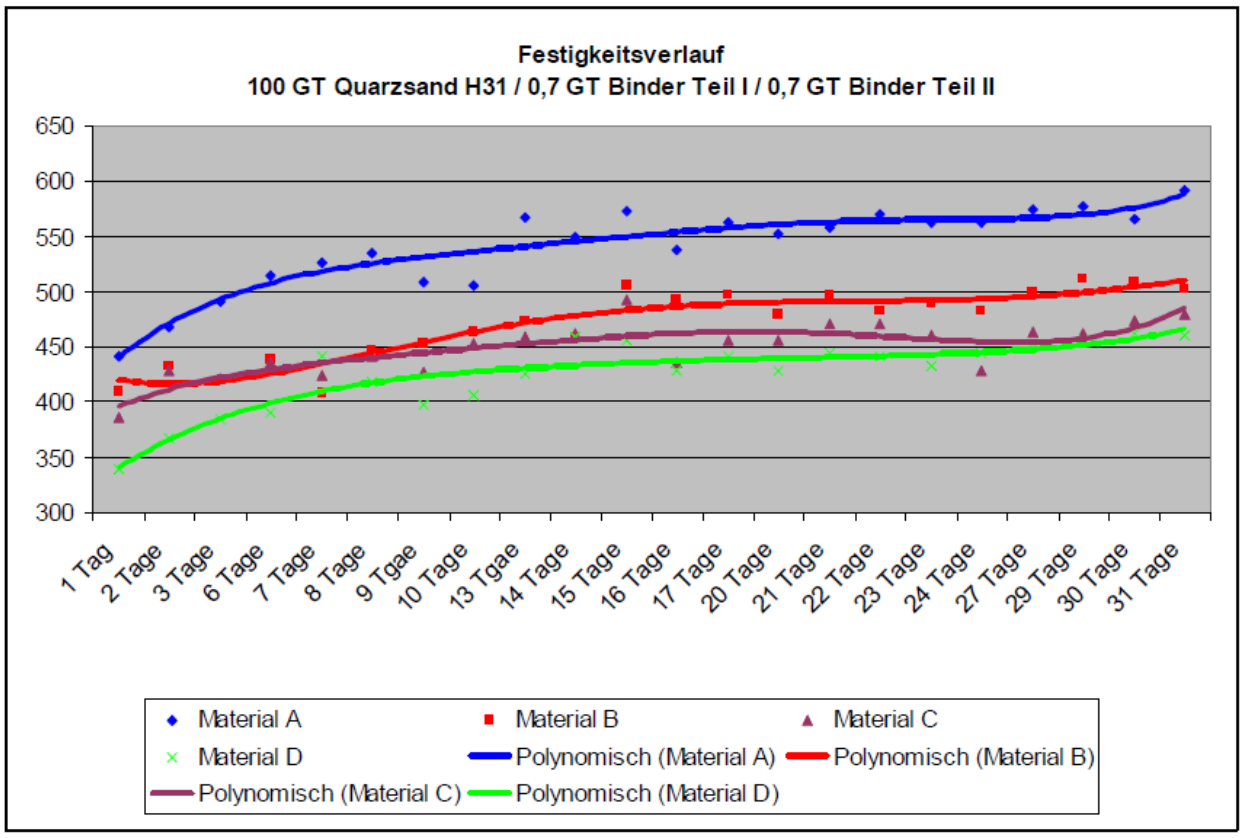


Figura 17: Curva de resistencia superior a 1 mes (varios fabricantes CB)
[Curva de fuerza, 100p.b.w. de la arena de cuarzo H31, 0.7p.b.w. de aglutinante Parte I, 0.7p.b.w. de aglutinante de la Parte II]

Estas investigaciones también confirmaron que tiene lugar un post-endurecimiento de aprox. 20 por ciento. Por lo tanto el aumento de la resistencia es independiente de los disolventes y de ciertos componentes básicos utilizados. Pruebas químicas adicionales demuestran que es el poliuretano que se post endurece o post- cruza enlaces. Esto demuestra que los sistemas de la caja fría, no han alcanzado su resistencia final después de 24 horas, pero que la fuerza aumenta en aprox. 20 por ciento durante la primera semana. Resistencias más altas o no deseadas pueden causar problemas o defectos de fundición, como el aumento de la susceptibilidad a laformación definos/ veining.

© 2012 HA Düsseldorf

Wiesenstr. 23/64 Phone:+49 211 50 87-0 E-Mail: info@huettenes-albertus.com
D-40549 Düsseldorf Fax: +49 211 50 05 60 Internet: www.huettenes-albertus.de

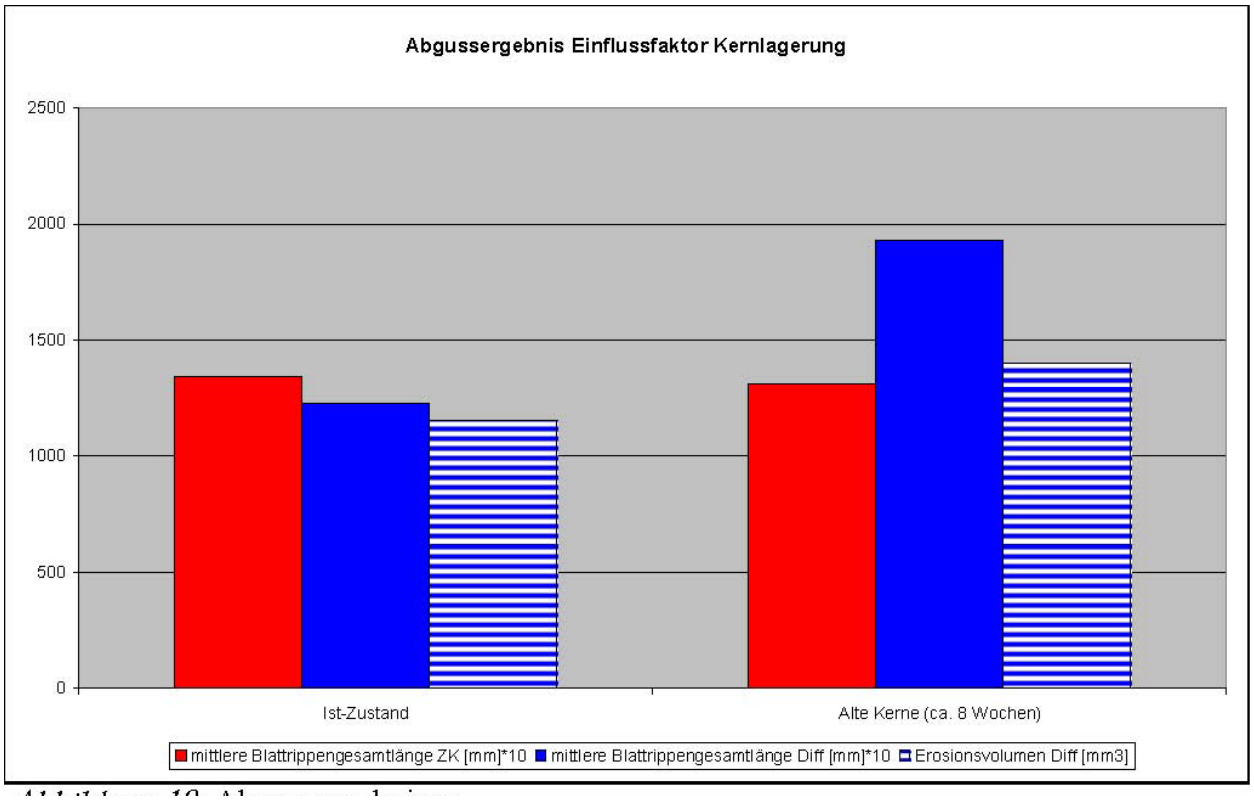


Figura 18: Resultados Fundición
[estado actual; machos antiguos (aprox. 8 semanas); promedio general finning longitud ZK (mm) * 10, promedio general finning longitud diff (mm) * 10, la erosión del volumen diff (mm3)]

Referencias:
[1] Boenisch, D. y Lotz, W.: Cajas frías Machos de calidad superior con los niveles más bajos aglutinantes
[2] Oertel: Kunststoffhandbuch, Volumen 7: Poliuretanos
[3] Ionescu: Química y Tecnología de polioles de poliuretanos

© 2012 HA Düsseldorf