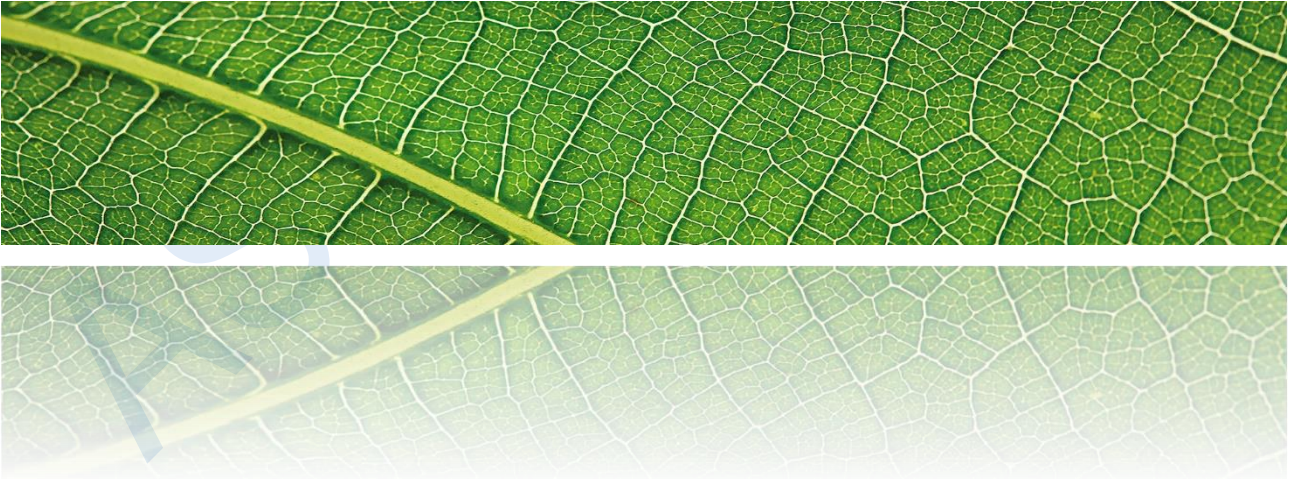




Ester Yardımı ile Kürleşen  
Fenolik Reçine Sistemi  
(Ester Cured Phenolic)

**Alphaset™**

„Temel Bilgiler II“





## Alkali Fenolik Reçine Sistemleri (Alphaset™)

Havada Sertleşen Alkali Fenolik Reçine Teknolojisinde Güncel Gelişmeler

Hazırlayan A. D. Busby / ASK Chemicals UK  
Çeviren Ali Can GÜL / Malzeme ve Metalurji Mühendisi

### Giriş

Alkali fenolik reçine- ester esaslı katalizör sistemlerinin piyasaya sürülmesinden bu yana geçen süre içerisinde oldukça fazla sayıda makale yayınlanmıştır. Konuyla ilgili ilk önemli makale 1982 yılında SCRATA Konferansı'nda sunulurken<sup>1</sup>, günümüze kadar farklı yazarların kaleme aldığı onlarca makale sektör mensuplarıyla paylaşıldı. Doğal olarak bu yayını okuyan meslektaşlarımızın akıllarına prosesle ilgili yeni bir gelişme olup olmadığı sorusunun gelmesi gayet doğaldır.

Bu makalenin yazarı A. D. Busby, 1993 AFS Döküm Kongresi'nde<sup>2</sup>, alkali fenolik reçine sistemlerinin tarihsel gelişimiyle birlikte prosteki güncel gelişmeleri içeren ve geleceğe dair öngörülerini sıralayan bir makale yayınlamıştı. 1993 AFS Kongresi'ndeki makalede, mekanik reklamasyon sonrası döküm kumunun prosteste kullanım oranlarında iyileşme sağlanması, sıyırma için gereken sürenin azaltılması ve termal reklamasyon prosesinde bazı katkı maddelerinin kullanımını içeren bir dizi konu ele alındı. Sonraki yıllarda alkali fenolik reçine- ester katalizör sistemlerinde kayda değer teknolojik gelişmeler yaşanmış olup bu yayında söz konusu güncel gelişmelere değinilecektir. 1993 yılındaki makaleye ulaşamayan ya da bir kopyasını edinememiş olan meslektaşlarımız için, prosesin gelişim sürecinde yaşananlara dair bilgi edinebilecekleri referanslar da paylaşılacaktır.

Makalenin esas amaçlarından biri de fenolik reçine - ester prosesinin özellikle bağlayıcı teknolojisi açısından son yıllarda nasıl geliştiğini ve daha da önemlisi, prosesin nasıl yaygınlaştığını, ABD ve Avrupa Bölgesi içerisinde ulaştığı pazar paylarını analiz etmektir.

### Alkali Fenolik Reçine Sistemleri "Sektördeki En Gelişmiş Reçine & Bağlayıcı Teknolojisi"

Bağlayıcı teknolojilerindeki son durumun değerlendirilmesi, çeşitli bağlayıcı tedarikçileri tarafından geliştirilen farklı yaklaşımlar dolayısıyla oldukça karmaşık ve dikkat gerektiren bir husustur. Bu makalede Ashland Foundry Products (Yeni ismi ile ASK Chemicals GmbH) tarafından geliştirilen ve sektörün hizmetine sunulan bağlayıcı teknolojisi irdelenecektir. Bununla birlikte, çeşitli bağlayıcı tedarikçileri tarafından sunulan ve pratikte uygulama alanı bulmuş fenolik reçine sistemleri arasındaki teorik benzerlikler de yazının ilerleyen bölümlerinde detaylı olarak incelenmektedir.

Geçtiğimiz son bir veya iki yıl içerisinde en çok tartışılan konulardan biri, kullanılmış döküm kumlarının sadece mekanik ya da mekanik ve termal işlemlerin birlikte uygulandığı reklamasyon prosesleri sonrasında döküm işleminde tekrar kullanım oranlarının nasıl



yükseltileceği olmuştur. Termal reklamasyon sistemlerinin yüksek ilk yatırım ve operasyon maliyetlerinden dolayı genellikle mekanik reklamasyon sistemleri daha çok tercih edilmektedir.

1993 yılındaki son teknoloji sistem<sup>2</sup>, hem düşük hem de yüksek molekül ağırlığına sahip bileşenler içeren orta yoğunluklu reçine olarak tanımlanmıştı. Düşük bir viskoziteye sahip bu reçine üçüncü bir katkı maddesine ihtiyaç duymadan çalışabilmekteydi. Gayet iyi performans gösteren bu reçine türünün kullanımıyla optimum koşullar yakalanmakta ve proses içerisinde %80 - 85'e kadar mekanik reklamasyon kumu kullanılabilmekteydi. Genel olarak pratikte bu oran %75 - 80 olarak daha düşük bir seviye de gerçekleşse de, dökümhaneler açısından sağladığı faydaların bir önceki üç bileşenli reçine teknolojisine göre gayet yüksek olduğu için kabul görmüştü. 1993 yılında elde edilen bu kazanımların bir kısmı, ester sertleştiriciye dahil edilen bir bağlayıcı maddenin kullanımına atfedilmekteydi.

1997 yılında geliştirilen reçine de büyük ölçüde buna benzer, ancak daha yüksek katı içeriğine ve viskoziteye sahiptir ve su ilavesiyle kullanılmak üzere tasarlanmıştır. Ayrı bir katkı olarak su ilavesi (ve reçinedeki su oranının en aza indirilmesi), hangi oranda mekanik reklamasyon kumu tercih edilirse edilsin daha yüksek mukavemetlerin elde edilmesini sağlamaktadır. Sonuç, herhangi bir (istenen) kalıp mukavemeti değeri için daha yüksek oranda geri kazanım kumu kullanma imkanıdır. Bu etki; kullanılmış reçine ve %75 geri kazanım kumunun kullanıldığı durum ile su ilave edilen taze reçine ve %90 geri kazanım kumunun kullandığı prosesin bir karşılaştırmasının verildiği Şekil 1'de daha net görülmektedir. İkincisi karışımda ilkine göre yaklaşık %10 daha düşük mukavemet değeri görülse de pratikte daha iyi performans vermektedir. Görünen bu zıt durumun nedenleri daha sonra açıklanacaktır.

Mevcut "son teknoloji" sistemlerin özü, yukarıda bahsedilen nedenlerden dolayı, su ilaveleri için tasarlanmış ve %90'a varan seviyelerde geri kazanım kumu oranlarına ulaşabilen reçinelerin kullanılmasına dayanmaktadır.

### Reklamasyon Kumlarına Katkı Malzemesi İlavelerinin Amaçları

Literatüre bakıldığında, katkı ilavelerinin proses içerisine daha yüksek oranlarda geri kazanım kumu katılmasına imkân tanıdığına dair tespitler bulunmaktadır. Bu tespitlerin temelinde, sulu organo-silan çözeltilerinin verimliliğine ve bu katkıların kum taneleri üzerinde yarattığı yüzey şartlandırma etkilerine dayanan bulgular yer almaktadır<sup>3</sup>. Ancak, sade su ilavesinin de hemen hemen aynı şekilde performans göstermesi<sup>2, 4</sup>; söz konusu pahalı katkı maddelerinin kullanımının dökümhanelerden çok reçine tedarikçilerine ticari fayda sağladığı düşünülerek bu yorumlar büyük ölçüde göz ardı edilmiştir.

Diğer bir yorum da<sup>4</sup> alkali metal tuzlarının (reçine çözeltisinde alkali metal hidroksitlerle ester sertleştirici arasındaki reaksiyonla oluşan), döküm sıcaklıklarında alkali metal oksitlere dönüşerek silis kumu tanelerinin yüzeyindeki reaksiyonlar sonucu kum yüzeyinde çözünmeyen bir cam filmi oluşturduğudur. İddiaya göre bu "cam filmi" fenolik - ester reçine sisteminin geri kazanım kumu üzerindeki bağlayıcılık özelliğinin azalmasına



neden olmaktadır. Bu amaçla alkali / silis reaksiyonunun önlenmesi ve böylece bağlayıcılık özelliğinin korunması için, aktive edilmiş kil üzerine ilave edilen yeni katkı malzemesi geliştirilmiştir<sup>5</sup>. Bunun gerçek olup olmadığı bilinmemekle beraber, bilinen tek şey, bu katkı maddesinin su ilavesinden daha iyi bir performans sağlamadığıdır. (referans 4 - şekil 7).

Bu durum, bahsedilen cam etkisinin ya hiç oluşmadığına ya da eğer oluşuyorsa da bunun geri kazanım kumunun yeniden bağlanma mukavemetine ilişkin sınırlayıcı bir faktör olmadığına işaret etmektedir. Yazarın düşüncesi ise, kum tanelerinin çoğunluğunun organik bileşenleri yapısına alarak bu sayede yüzeylerinin reaksiyona uğrayacak şekilde açığa çıkmadığıdır. Ayrıca, "camlı" tortunun, tanelerin çoğunu kaplayan karışık organik ve alkali metal tuzları / oksit / hidroksit ile kaplanan kuma göre bağlanma özelliği üzerinde negatif bir etkiye sahip olmadığı da dile getirilmektedir. Şekil 2'de; mekanik reklamasyon kumunun; katkı ilavesi olmaksızın termal reklamasyon uygulanan aynı kum ve alkali metal tuzları/oksid/hidroksitleri ile reaksiyon sonucu "cam filmi" oluşumunu önleyecek bir katkı maddesi ilave edilen mekanik reklamasyon kumunun bağlanma mukavemetleriyle bir kıyaslaması görülmektedir. Katkısız termal reklamasyon kumu sadece mekanik reklamasyon kumuna benzer bir mukavemet göstermekte, bu da cam filminin mukavemet üzerinde zararlı etkiye sahip olduğu düşüncesinin de yeterince olgun olmadığına işaret etmektedir.

Yazar, 1993 tarihli çalışmasında<sup>2</sup>, katkı ilavesinin yalnızca yüksek viskoziteli reçineler için bir "ıslatma" etkisi sağladığını ve düşük viskoziteli reçinelerde gerekli olmadığını ileri sürmektedir. Bu da kesinlikle doğru olmamakla beraber, ıslatmanın, katkı ilavesinin verimliliğinde önemli bir parametre olmasına rağmen, tek ya da en büyük etkisi olmadığı önemli bir gerçekliktir. Su ilavesi etkileri ve mekanizması tam olarak anlaşılamamıştır. Öne sürülen diğer bir teori de<sup>4</sup> döküm ısısının bağlayıcı üzerindeki bileşikler anhidrit pozisyona getirmesi ve ilave suyun burada devreye girerek bileşikler rehidrasyona uğrattığıdır. Bu mümkün olabilir, ancak bağlayıcı içerisinde genel olarak anhidrit duruma gelen kalıntı bileşikler rehidrate edecek kadar yeterli oranda su bulunduğundan pek mantıklı görünmemektedir. Çünkü, eğer bu mekanizma gerçek olsaydı, düşük katkı oranına sahip reçinelerin daha yüksek ilavelerle aynı etkiyi göstermesi beklenirdi. Bu yaklaşım geçerli olmamakla beraber en iyi sonuçların, kum ağırlığına bağlı olarak %0.2 - 0.3'lük bir su ilavesi ile yüksek katkı oranına sahip reçine kullanımında elde edildiği görülmektedir.

Diğer bir olasılık, proses başlangıcındaki su ilavesinin, kum tanesiyle yeni oluşan sıvı haldeki reçine/sertleştirici filmi arasında, mikser içerisinde bileşenler homojen bir duruma gelene kadar kısa bir süre varlığını koruyan su açısından zengin bir tabaka ortaya çıkarmasıdır. Bu su ilavesinin su içeriği yüksek reçine kullanımına kıyasla, alkali metal tuzlarını/oksid/hidroksitlerini çözerek, daha verimli bir şekilde bağlayıcı filmine dağılmasını sağladığı düşünülebilir. Bu durum, zararlı bileşenlerin reklamasyondan gelen kum tanelerinin yüzeyindeki konsantrasyonunu azaltır ve taze bağlayıcı ile kum taneleri arasında daha etkili bir bağ kurulmasına izin verir. Bahsedilen mekanizma ispatlanmış bir olgu değildir, ancak, bazı veriler bu teoriyi destekler biçimde su ilavesinin performans üzerinde önemli değişikliklere yol açtığını göstermektedir. Şekil 3 ve 4, hem su ilaveli hem de su ilave



edilmeden işlenmiş reklamasyon kumlarının reaktivitelerini ve mukavemetlerindeki değişimleri göstermektedir. Su ilavesinin reaktiviteyi ve mukavemeti önemli ölçüde arttırdığı açıktır. Reaktivitedeki bu artış, reçine içerisine fazladan alkali metal hidroksit geçişi olduğuna ve yukarıda bahsedilen çözünürlük / dağılım mekanizmasının bir miktar geçerliliğe sahip olabileceğine işaret etmektedir.

### Çalışma Süresi / Sıyırma Süresi Oranı - Çözümü Bulunmuş Bir Problem

Fenolik - ester bağlı bir kum kalıbının çalışma süresi sıyırma süresi oranı, taze kum kullanılan ve ester sertleştiricilerinin dikkatli bir şekilde seçildiği çoğu furan sistemine yakın değerlerde gerçekleşmektedir. Ancak, reklamasyondan gelen kumla birlikte uygun olmayan sertleştirici karışımı kullanılması fenolik - ester sistemlerinin performansına olumsuz etki yapmaktadır. Geri kazanılmış fenolik - ester sistemi kumunun çalışma süresi içerisinde kalıplanamaması sorunu, yazarın birçok kez karşılaştığı ve hala karşılaşmakta olduğu; dikkat edilmediği takdirde elde edilebileceğinden daha düşük mukavemet ve daha düşük reklamasyon kumu içeriği ile sonuçlanan bir durumdur. Çalışma süresi problemi hem bağlayıcı tedarikçisi hem de dökümhane açısından, proses içerisinde daha fazla reklamasyon kumu kullanımının sağlanması için ikinci en büyük faktördür.

Sektör genelinde sıyırma süresi daha genel bir kavram iken çalışma süresi giderek önemi artan daha yeni bir olgudur. Peki çalışma süresi nasıl açıklanabilir? Havada sertleşen tipte bir sistemin çalışma süresi (veya daha az yaygın bir tabirle tezgâh ömrü), karıştırma işleminin bitmesinden kalıplamaya kadar olan süreçte, kum karışımının mukavemetinin azalmaya başladığı nokta olarak tanımlanmaktadır. Çalışma süresi testleri bazen gerçek çalışma sürelerini belirlemek için dolaylı teknikler kullanılmaktadır. Örneğin, önemli test metodlarından biri<sup>6</sup>, hazırlanan numunelerin "mukavemetinin" karıştırma bittikten sonra uygun aralıklarla ölçülmesidir. Çalışma süresi (veya tezgâh ömrü), "mukavemet" in 10 kN/m<sup>2</sup> (yaklaşık 1.5 psi) seviyesine ulaştığı süre olarak belirtilmektedir.

Şekil 5, fenolik - ester prosesi uygulanan yeni kum için bu testten elde edilen sonuçları göstermektedir. Yukarıda bahsedilen yöntemle çalışma süresi yaklaşık 9 dakika olarak belirlenmiş olup; çalışma süresinin sıyırma süresine oranı 0,5'in biraz üzerindedir ve gayet iyi bir değer olarak kabul edilmektedir. Şekil 5'te ayrıca gerçek çalışma süresi değerlerini gösteren alternatif bir test metoduna ait veriler de görülmektedir. Mukavemet testleri için 1er dakika aralıklarla numuneler alınarak mukavemet ölçümleri yapılmadan önce iki saat bekletilmiştir. Bu teste göre, mukavemetin 3. dakikadan sonra azalmaya başladığı ve yaklaşık 6,5 dakika sonra orijinal değer in %75'ine (çalışma süresinin olağan ölçümüne göre) indiği görülmektedir. Buna göre çalışma/sıyırma süresi oranı 0,4'e yaklaşmakta ve dolaylı yöntemin önerdiği değer in %75'ine denk gelmektedir.

Şekil 6, Şekil 5 ile aynı metodu göstermekte, ancak bu sefer yeni kum yerine %100 oranında reklamasyon kumu kullanılmıştır. Dolaylı yöntemle yapılan ölçümde, çalışma süresi/sıyırma süresi oranı 0,45 civarında çıkmakta ve 8 dakika gibi yeni kuma göre daha az bir çalışma süresi görülmektedir. Çalışma süresinin doğrudan (gerçek) ölçümünde ise (orijinal gücün %75'ine kadar), çalışma süresinin sıyırma süresine oranı 0,25 civarında



çıkmakta ve 4 dakikanın biraz daha altında ölçülmüştür. Bu sonuç dolaylı yöntemde görülenden yaklaşık %40 daha düşüktür.

Elde edilen verilerden yola çıkılarak aşağıdaki sonuçlara ulaşılabilir

1. Fenolik - ester bağlayıcı sistemiyle işlenmiş reklamasyon kumunun çalışma süresinin sıyırma süresine oranı, yeni kuma göre daha düşüktür ve bazı durumlarda oldukça zayıf olabilmektedir.
2. Reklamasyon kumu karışımının mukavemeti karıştırıldıktan hemen sonra düşmeye başlamaktadır ve herhangi bir "belirti göstermeyen" süreye sahip değildir.
3. Dolaylı, "ıslak mukavemet" çalışma süresi ölçüm yöntemi, kalıpcıların çalışma zamanı değerlendirmelerine yakın bir yaklaşımdır. Kum karışımının çalışma zamanını hissederek değerlendirmek (karışım daha az akışkan veya daha kuru olduğunda) gerçek çalışma süresini belirlemek için pek makul bir yolu değildir.
4. Fenolik - ester bağlı reklamasyon kumu için görülen (hissedilen) çalışma süresi ile gerçek çalışma süresi arasındaki fark çok büyüktür. Kum, çalışma süresini kaybetmiş gibi hissedildiğinde, orijinal mukavemetinin yarısını kaybetmiş olabilir.

Fenolik ester bağlı reklamasyon kumlarında çalışma/sıyırma süresiyle ilgili göz önüne alınması gereken başka bir husus daha bulunmaktadır. Kullanılan ester derecesini yada ester karışımları da proses üzerinde önemli değişikliklere sebebiyet vermektedir. Fenolik ester sistemi için yaygın olarak kullanılan dört ester hammaddesi bulunmaktadır (diğerleri vardır, ancak yaygın değildir). Ester karışımlarının sağladığı sıyırma süresi genel olarak reçinenin reaktivitesine, kumun durumuna, ortam koşullarına bağlı olarak değişmekle beraber kıyaslama yapabilmek amacıyla aşağıdaki değerler esas alınabilir:

- ✓ Ester 1. = 2 dakika
- ✓ Ester 2. = 4 dakika
- ✓ Ester 3. = 15 dakika
- ✓ Ester 4. = 90 dakika

Bazı ticari döküm sertleştiricileri yukarıdaki esterlerden birinin %100'ünden oluşmaktadır (katkı malzemesiyle beraber), ancak aradaki tüm sınıflar yukarıdakilerin iki veya daha fazlasının karışımlarıdır. Bazı dökümhanelerde, değişken çalışma süreleri elde edebilmek için sertleştirici kalitelerini karıştırmak oldukça yaygın bir uygulamadır. Bu, inkâr edilemez şekilde farklı boyutlarda kalıplar üretmek ve kum sıcaklığı değişimlerini telafi etmek için yararlı bir düzenlemedir, ancak birtakım riskler barındırmaktadır. Bunlardan biri Şekil 7'de gösterilmektedir. Bu grafik, aynı sıyırma sürelerini veren iki sertleştiriciden elde edilen çalışma sürelerini karşılaştırmaktadır.

Sıyırma süresi 15 dakikadır ve tüm 15 dakikalık ester sertleştiriciyle (ester 3) veya daha hızlı ve daha yavaş sertleştirici karışımlarıyla elde edilebilmektedir. Bu durumda, karışım, %65 oranında 40 dakikalık sıyırma süresi veren sertleştiriciden ve %35 oranında 4 dakikalık sıyırma süresi veren sertleştiriciden oluşmaktadır. Testte kullanılan kum ise müşteri tarafından sağlanan reklamasyon ve taze kum karışımıdır. 40 dakika veren sertleştirici, ester 3 ve ester 4'ün bir karışımı iken 4 dakikalık sertleştirici, 1, 2 ve 3 esterlerinin



bir karışımıdır. Genel olarak 2 numara, 1 veya 3'ten çok daha pahalı olduğundan dolayı, maliyetleri azaltmak amacıyla bu pahalı bileşenin içeriğini azaltan ester karışımları tercih edilmektedir.

İki sertleştirici arasındaki fark, birinin tek bir ester sınıfından oluşması diğerinin ise dört farklı ester sınıfı içermesidir. Bunun çalışma süresi (aynı sıyırma süresi için) üzerindeki sonuçları şekil 7'de kolayca görülebilmektedir. Sade ester 4 dakikadan biraz fazla bir çalışma süresi ve 0,28 civarında çalışma/sıyırma süresi oranı verirken, ester karışımı yalnızca 0.13'lük çalışma/sıyırma süresi oranı ve 2 dakikalık bir çalışma süresi vermektedir. Bu oran 2 dakikalık bir çalışma süresine ve 15 dakikalık bir sıyırma süresine denk gelmekte olup yüksek kalıp mukavemetleri veya verimlilik için istenen bir durum değildir.

Bu sonuçlar akıllarda ester harmanlarının güvenilirliğine ve verimliliğine dair sorular uyandırabilmektedir. Buradan yola çıkılarak; tüm harmanlar dahil olmak üzere özellikle çalışma/sıyırma süresi oranındaki kayıpları minimuma indirmek için ikiden fazla ester kullanılmaması gerektiği ortaya çıkmaktadır. Sade esterler, reklamasyon kumu ile 0.25 ile 0.33 aralığında çalışma/sıyırma süresi oranı vermemektedir. Ester karışımları ise (örneğin, 1 ve 2, 2 ve 3, 3 ve 4 vb.) 0.18 ve 0.28 arasındaki oranlarda çalışmaktadır. Gerçek çalışma süresi/sıyırma süresi oranı, harmandaki daha hızlı ila daha yavaş esterlerin karışım oranına bağlı olacaktır. Çalışma süresindeki uzama miktarı, daha hızlı olana bir miktar daha yavaş ester eklenmesi durumunda, her zaman sıyırma süresindeki uzamadan daha az olacaktır. İki ester tipi içeren harmanlar, çalışma süresindeki kazanç açısından hemen hemen verimli sonuçlar vermektedir, ancak bu üç veya dört ester harmanının kullanıldığı durumlarda geçerli değildir.

Fenolik ester sisteminde, reklamasyon kumu içeriğine bağlı olarak, karışım için mikser gereken ve çalışma süresinde büyük değişimler bulunan proseslerde iki esterden oluşan harmanın yeteneklerinin ötesinde iki adet ikiz ester harmanı kullanmak daha verimli olmaktadır. Orta profilde bir estere, daha hızlı veya daha yavaş bir ester ilave edilmektedir. Bu durum fazladan bir ester pompalama birimi ve iki yerine üç ester sertleştiriciyi saklamayı gerektirdiği için maliyetleri arttırsa da kalıp performansındaki ve reklamasyon kumu kullanım oranındaki artışlar dolayısıyla dökümhaneye bu maliyeti fazlasıyla geri döndürmektedir.

### Optimizasyon - Başarıya Giden Yol

Yukarıda yapılan yorumlar birleştirildiğinde hem bağlayıcı teknolojisinde hem de süreçten en iyi sonucu elde etmek için gereken teknik bilgi birikiminde büyük atılımlar olduğu görülmektedir. Yazarın ve meslektaşlarının, fenolik ester prosesinde reklamasyon kumu kullanılabilirliğini arttırmak amacıyla benimsediği yaklaşım şu şekilde özetlenmektedir:

1. Kabul edilebilir minimum çalışma süresini tanımlayın.
2. Minimum ve maksimum kabul edilebilir sıyırma süresini tanımlayın.
3. En iyi sertleştirici seçiminin yapıldığından emin olun ve sürekli şekilde bunları kullanarak sistemi stabilize edin



4. İlk aşamada, su katkısı olmadan yüksek katı oranına sahip reçine kullanarak reklamasyon kumu kullanım oranını arttırın, reçine ilavelerini yaklaşık %10-15 kadar azaltın
5. Kum performansını izleyin ve karıştırıcılara su ilave etmek için doğru noktayı belirleyin
6. Kum performansını izlemeye devam edin ve reklamasyon kumu kullanım oranını yukarı yönlü olacak şekilde düzenleyin

Yukarıdaki teknikle toplam reklamasyon kumu kullanım oranının %90 seviyelerine ulaşabildiği kanıtlanmıştır. Bu teknik genellikle ana kalıplama karıştırıcılarının %100 reklamasyon kumuyla çalışmasını gerektirmekte ve taze kum ihtiyacı ise maça kumlarının ilave edilmesiyle sağlanmaktadır. Ancak, maça kumu girdisi değişiklik gösterebileceğinden ve ayrıca parça tasarımına bağlı olarak maça sayısı değiştiğinden proses içerisinde zaman zaman ayarlamalara izin verilmektedir.

Reklamasyon kumu seviyesi ne kadar yüksek olursa, mukavemet de o kadar düşük olacaktır. Bazı durumlarda, laboratuvarında elde edilen değerler, yüksek reklamasyon içeriği ve su ilavesi tercih edilen durumlarda kalıp mukavemetlerinin, daha önce elde edilenden düşük olduğunu gösterebilmektedir. Bu yorum yanıltıcı olabilmekte birlikte yukarıda belirtilen teknikle elde edilen kazanımlardan biri olan çalışma süresi gerekliliklerinin uygun şekilde karşılanması daha önceki uygulamalarda henüz başarısız olmuş bir olgu olabileceğine işaret etmektedir. Başlarda tespit edilen çalışma süresi kayıpları laboratuvar testlerinde görülenden daha düşük mukavemetlere neden olmuştur. Çalışma süresindeki kayıplara rağmen mukavemet değerindeki kaybın minimuma indirilmesi reklamasyon kumu miktarını arttırabilmekte ve optimum mukavemet seviyelerini düşürmektedir.

Yukarıdaki yaklaşımda dikkat edilmesi gereken husus, her bir dökümhane için kabul edilebilir asgari mukavemet değerinin değişebildiğidir. Bazı dökümhaneler başarıyla %90 ve üstü reklamasyon kumu oranıyla çalışabilirken bazı dökümhanelerde başarılı sonuçlar elde edilememektedir. Minimum mukavemet şartı, %90 reklamasyon kumu kullanımında elde edilenden daha yüksekse, daha düşük bir seviyenin ayarlanması gerekmekte veya dökümhane kısmi olarak termal reklamasyon kullanımına yönelmektedir<sup>7</sup>. Burada açık ve net olan optimizasyon metodolojisinin kesinlikle başarılı sonuçlar vermesidir. Her bir uygulamada, reklamasyon kumu kullanım oranlarında önemli kazançlar sağlamaktadır. Genelleme yapılacak olursa ton başına kum maliyetinde 2 ila 6 £ aralığında bir tasarrufla birlikte kalıp mukavemetlerinde iyileşmeler görülmektedir.

### Alkali Fenolik - Ester Reçine Sisteminde Reklamasyon Kumunun Kontrolü

Önceki bölümde, sistemin çalışma ve sıyırma sürelerinin kontrolüne göre optimizasyonunun, reklamasyon kumu içeriğinin arttırılması için kritik olduğu belirtilmişti. Yüksek katı yapıya sahip bir reçine kullanıldığında su ilaveleri ile reklamasyon kumu içeriği kolaylıkla optimize edilebilmektedir. Bir sonraki adımda ise reklamasyon kumunun nasıl kontrol edileceği sorusu karşımıza çıkmaktadır.





Reklamasyon kumunun kontrolü, yanma kaybı, kalıntı alkali metal iyonları ve kumun yeniden bağlanma mukavemeti testlerinin kombinasyonu ile gerçekleştirilmektedir. Atıfta bulunduğumuz bir önceki çalışmada<sup>2</sup>, kalıntı serbest alkali metal iyonu (bu çalışmada potasyum) için maksimum rakam %0,15 olarak belirtilmiş ve bu değer üstünde dayanımda ciddi kayıplar olabileceği ifade edilmiştir. Su katkısının ilave çözündürme etkisi bu durumu değiştirmekte ve daha yüksek potasyum seviyelerinin tolere edilmesini sağlamaktadır. Kesin bir maksimum seviye olmamakla beraber gerekli kalıp mukavemeti, sıcak mukavemet ve gaz yayılımı gibi faktörler göz önüne alınarak bir çalışma koşulu tanımlanmalıdır. Kalıntı potasyum ve organiklerin oranı (yanma kaybı ile ölçülür) performans değerleri üzerinde de bir etkiye sahip olabilmektedir. Kısacası, reklamasyon kumu kontrolü için basit bir formül bulunmamakta, diğer benzer proseslerde elde edilen tecrübelerle göre hedefler belirlenmektedir. Bu noktada bağlayıcı tedarikçisi genellikle reklamasyon kumu kontrol verilerinin sağlanmasında en iyi başvuru kaynağı olmaktadır.

Şekil 8, farklı kalıntı potasyum seviyelerine sahip %100 oranında reklamasyon kumundan üretilen numunelerin dört saatlik çekme mukavemetlerini göstermektedir. Bu grafik sadece bir yaklaşım olup, diğer değişken faktörler (örneğin taze kum ilavesi, yanma oranları, sınıflandırma verimliliği vb.) hesaba katılmadığından, ancak potasyum seviyesine karşı bir mukavemet grafiği olarak ifade edilmesi daha doğru olacaktır.

Bir sonraki aşama, herhangi bir reklamasyon kumu içeriğine bağlı olarak elde edilmesi muhtemel potasyum seviyesini tanımlamaktır. Demir dökümhaneleri için tipik sonuçlar şekil 9'da gösterilmektedir. Yine yanma oranları ve sınıflandırma etkinliği gibi faktörler elbette reçine seviyesiyle birlikte bu sonuçlar üzerinde etkili olabilir. Mümkün olan en iyi reklamasyon kumu oranının korunmasında en önemli faktör reçine ilave seviyesidir. Reçine zararlı alkali metal iyonlarını içerir ve reçine ilavesi ne kadar düşük olursa, reklamasyon kumu da o kadar fazla kullanılabilir. Burada kesinlikle mukavemet tuzağına düşülmemelidir. Reklamasyon kumundan hazırlanan kalıpların mukavemeti düşük olduğunda genellikle reçine ilavesini arttırmak akla gelen en cezbedici çözüm olmasına rağmen bu durum sadece reklamasyon kumuna daha fazla alkali metal iyonu eklenmesine ve bir dahaki sefere daha kötü mukavemet sonuçlarına neden olacaktır.

En iyi reklamasyon kumu kullanım oranını elde etmenin bir başka yönü daha az reçine ve daha fazla sertleştirici kullanmaktır. Reçine ilavesine bağlı olarak %18 kadar az bir oranda sertleştirici kullanmak mümkün olsa da genelde reçine ilavesini azaltarak (doğal olarak sertleştirici ihtiyacı da düşmektedir) %25 civarında sertleştirici kullanmak her zaman daha iyi bir seçimdir. Şekil 10'da bu ilişki gösterilmekte olup, söz konusu yaklaşım kullanılarak reçinedeki azalmanın oldukça önemli olabileceği ifade edilmektedir. Sertleştirici tüketimindeki artış oldukça küçük olsa da (yaklaşık %12), bağlayıcı maliyetini arttırma eğilimindedir. Bu durum, daha düşük reçine ilavesinin sağladığı ekstra reklamasyon kumu kullanımı neticesindeki maliyet tasarrufları ile dengelenmektedir.

Genellikle yüksek reklamasyon kumu seviyelerinde normalin üzerinde kalıp mukavemetinin gerekli olduğu durumlar için taze kum kullanılması gerektiği



varsayılmaktadır. Yapılan bağımsız testlerde reklamasyon kumu ile elde edilen mukavemetlere yeni kum ilavelerinin etkisi (şekil 11) yaklaşık %25'in altındaki seviyelerde çok büyük olmadığı görülmüştür. Yeni kum faktörü yüksek oranda reklamasyon kumu kullanıldığında çok etkili olmamaktadır. Yeni kum ilavesinin reklamasyon kumunun mukavemetini önemli ölçüde etkileyememesi, yeni kum seviyesi yaklaşık %25'in üzerinde olmadığı sürece, değişken oranlarda yeni kum ilavelerinin kullanılmasının genellikle normalden daha yüksek mukavemete sahip kalıp üretmek için iyi bir strateji olmadığı anlamına gelmelidir. Bunun nedeni, normal mukavemetli kalıplardan daha yüksek özellikler gerektiren kalıplar gerekli olmadıkça, kumun yeniden kullanım seviyesi üzerindeki etkinin oldukça önemli olabilmesidir. Daha iyi bir seçenek ise, sıklıkla, istenen kalıp mukavemet seviyesine ulaşmak için biraz daha düşük oranda reklamasyon kumu kullanımını amaçlamaktır.

### Yüksek Reklamasyon Kumu İçeriğinin Fenolik - Ester Sisteminde Diğer Özelliklere Etkisi

Bu makalede, şimdiye kadar, yüksek reklamasyon kumu kullanım oranlarının kalıp mukavemeti üzerindeki etkilerine yoğunlaşmıştır. Bu, açık bir şekilde, verimli bir kalıplama sistemi sağlamak için ele alınması gereken ilk ve önemli bir husustur. Tabii ki, havada sertleşen reçineli kum sistemlerinin verimliliği değerlendirilirken, kalıp mukavemetinin yanı sıra çok çeşitli faktörler değerlendirilmektedir. Sıyırma ve montaj için yeterince güçlü kalıplar üretildikten sonra karşımıza çıkan soru elde edilen özelliklerin döküm prosesine nasıl etki edeceğidir. Bu noktadan sonra "Yüksek reklamasyon kumu oranına sahip fenolik - ester sisteminin dökümün özelliklerini nasıl etkileyeceği irdelenecektir.

Sorunun en iyi yanıtı, deneme dökümleri yapmak ve en hızlı şekilde öğrenmek olsa da maliyetleri azaltmak amacıyla adım atmadan önce proses beklentilerini tanımlayabilmek önemlidir. Performansa dair bazı ipuçları sağlamak için yaygın olarak kullanılan iki kum testi bulunmaktadır. Bunlar BCIRA sıcak çarpılma ve gaz yayılması testidir. Sıcak çarpılma testi, kalıbın erozyon (döküm sırasında) direncini, kalıptaki boyut değişimlerini (katılma sırasında) ve termal dayanım özelliklerini (katılma sırasında) incelemek için uygun bir metottür. Sıcak çarpılma testi ayrıca döküm hatası riskinin arttığını veya azaldığını tahmin etmek için de kullanılmaktadır. Bahsedilen ikinci test gaz yayılması ise gaz kaynaklı döküm hatalarının tespitinde fayda sağlamaktadır.

Şekil 12'de %75 (yaklaşık) ve %95 (yaklaşık) reklamasyon kumu kullanılan fenolik-ester reçine sistemleriyle yeni kum kullanılan fenolik-ester sistemindeki sıcak çarpılma eğrilerini göstermektedir. Farklılıklar oldukça büyük olup kısaca şu şekilde özetlenebilir.

### Yeni kum:

Yüksek genleşme ve düşük termoplastiklik. Makul erozyon direnci sağlar, ancak demir dökümlerde damarlanma hatası görülebilir. İyi kalıp stabilitesi, düşük genişleme veya şişme olasılığı. Çelik dökümlerde sıcak yırtılma potansiyeli.



### **%75 reklamasyon kumu:**

Daha düşük genleşme haricinde yeni kuma benzer performans. Düşük termoplastiklik. Demir dökümlerde daha düşük damarlanma riski. Kalıp stabilitesi iyi. Çelik dökümlerde sıcak yırtılma potansiyeli.

### **%90 reklamasyon kumu:**

Çok düşük genleşme. Erken ve farklı bir termoplastik fazı sergiler. Reklamasyon kumu kullanılan fenolik - üretan sistemi gibi davranır. Erozyon direnci daha düşük olabilir. Kalıp stabilitesi düşük olabilir. Çelik dökümlerde düşük sıcak yırtılma riski, ancak sıcak mukavemetin azalması demir dökümlerde damarlanma riskini azaltmaz. Bununla birlikte, düşük genleşme özelliği bu riski azaltabilir.

Genel olarak, orta düzeyde reklamasyon kumu kullanımı, yeni kumun özelliklerini oldukça iyi şekilde yansıtmaktadır. Kayda değer tek fark, kuşkusuz, parça yüzeyi kısımlarında döküm sıcaklığından dolayı yüksek sıcaklıklara maruz kalan kuvars taneleri üzerinde artan triditmit ve kristobalit yüzdesi dolayısıyla genleşmedeki düşüştür. Daha yüksek oranda reklamasyon kumu içeren sistem farklı bir profile sahip olup termal özelliklerde de önemli değişiklikler gösterir. Bağlar daha termoplastik bir hale gelerek özellikle çelik dökümlerde daha az sıcak yırtılma riski sağlamaktadır. Termoplastikliğin daha erken başlaması, döküm sırasında daha fazla kalıp genleşmesi ve/veya kalıp kırılması riski ile sonuçlanabilir. Henüz yazar tarafından böyle bir rapora ya da yayına rastlanmamakla beraber döküm sırasında bir kalıp kopması vakası görülmüştür. Karşılaşılan bu sorun karıştırıcıya %10 yeni kum ilavesiyle birlikte kalıplamadan döküm aşamasına kadar geçen sürenin arttırılmasıyla aşılmıştır. Reklamasyon kumuna az bir orandaki yeni kum ilavesinin BCIRA sıcak çarpılma özellikleri üzerine etkisi henüz araştırılmamış olup bir etkisi olduğu olabileceği kanıtlanabilir durumdadır.

Reklamasyon kumu oranı yüksek fenolik ester sisteminin sıcak çarpılma özelliği, daha düşük reklamasyon kumu içeren fenolik ester sistemiyle fenolik - üretan sisteminin arasında bir seviyede tanımlanmaktadır. Bu değişikliğin getirdiği bazı avantajlar ve dezavantajlar bulunmaktadır. Sistem içerisinde reklamasyon kumu kullanım oranı en üst düzeye çıkartılacaksa, proses gerekli kontrollere uygun hale getirilmelidir.

Üç farklı fenolik - ester sisteminin (yeni kum, orta seviye reklamasyon kumu ve yüksek reklamasyon kum) gaz yayılımı oranları şekil 13'te gösterilmektedir. Grafik incelendiğinde en büyük farkın, nispeten düşük gaz yayılımı oranına sahip yeni kum ile orta seviyede reklamasyon kumu kullanılan sistem arasında olduğu görülmektedir. Gaz yayılımı reklamasyon kumu sisteminde yaklaşık 10 saniye sonra yeni kumun neredeyse iki katına çıkmakta ve bu farkı tüm proses boyunca sürdürmektedir. Yüksek oranda reklamasyon kumu kullanılan sistem ise orta seviyeli sisteme göre toplamda yaklaşık %30 daha yüksek bir gaz yayılımı göstermekte, ancak erken bir aşamaya kadar (10 saniye) sadece %18 daha yüksek değerde ölçülmektedir. %95 reklamasyon kumu kullanılan sistemde yanma kaybının %75 sisteminden neredeyse 1,5 kat daha fazla olduğuna dikkat edilmelidir. Bu durum, belki



de orta seviyeden yüksek reklamasyon kumu içeriğine sahip sistemlere geçişte gaz kaynaklı döküm hatalarına dair neden bir rapor bulunmadığına ışık tutabilme potansiyeline sahiptir.

### Alkali Fenolik - Ester Reçine Sistemlerinin Pazar Payı

Havada sertleşen Fenolik - ester reçine sistemi İngiltere havada sertleşen reçine pazarında yaklaşık %50 gibi önemli bir pazar payına sahiptir. Bu değer ayrıca şu ana kadar herhangi bir ülke için rapor edilen en yüksek pazar payıdır. İlginç bir bilgi ise fenolik - ester sisteminin havada sertleşen sistemler içerisindeki pazar payının, tek rakamlardan (Almanya), sistemin kayda değer bir tüketime sahip olduğu ülkelere kadar önemli ölçüde değişmesidir - ör. İngiltere, İspanya, Finlandiya.

Fenolik ester sisteminin Avrupa genelinde bu kadar değişken pazar paylarına sahip olmasının nedenleri bilinmemekte, ancak bu durumun sistemin teknolojik özellikleriyle (bağlayıcı veya döküm) çok az ilgisi olduğu düşünülmektedir. Daha olası bir nedenin, sistemin Avrupa (ve hatta ABD) genelinde şu anda olduğundan daha fazla sayıda müşteri bulabileceği anlamına gelen bir pazarlama sorunu olması ihtimali bulunmaktadır. Alınan geri bildirimlere bakılarak, bazı kültürel yönlerin yada alışkanlıkların fenolik ester sisteminin göreceli başarısına veya başarı eksikliğine etki etmiş olması da muhtemel görünmektedir.

Bu makalede ve diğer yayınlarda görüldüğü gibi fenolik-ester sisteminde reklamasyon kumu kullanımının çok yüksek oranlara ulaşabildiğini ancak kalıp mukavemetlerinin furan veya fenolik-üretan reklamasyon kumu sistemlerinde olduğundan çok daha düşük olduğunu göstermektedir. Diğer yanda düşük mukavemet, çoğu durumda, üretimde, kalıpların işlenmesinde ve parça kalitesinde herhangi bir olumsuzluğa sebep olmamaktadır. Proses maliyetleri rekabetçi olmakla beraber karıştırma ve döküm sırasındaki emisyonlar genellikle alternatif sistemlerden daha düşüktür ve döküm hatası riski diğer havada sertleşen sistemlere göre daha azdır. Buradan yola çıkılarak Avrupa ve Kuzey Amerika ülkelerinde dökümhanelerin kültürel direnç ve alışkanlıklar dışında fenolik ester sistemine geçmesi için herhangi bir sorun görünmemektedir.

Bu teorinin muhtemel yorumlarından biri, işletme içerisindeki sıkı proses kontrolü geleneğine sahip olan ve kalıp mukavemeti gibi parametreleri ölçen ülkelerde, fenolik ester sistemine düşük kalıp mukavemeti nedeniyle otomatik olarak direnç gösterileceğidir. Birçok dökümhanenin bu tür kontrolleri gerçekleştirmediği ülkelerde sistemin benimsenmesi daha kolay olabilir. Bu varsayım her ne kadar mantıklı bir teori gibi görünmese de gerçeğe biraz daha yaklaşma amacıyla dile getirilmiştir.

### SONUÇ

Fenolik-ester reçine sistemi teknolojisi son zamanlarda önemli ilerlemeler kaydetmiş olup yüksek oranlarda reklamasyon kumu kullanımına uygun bir yapıya ulaşmıştır. Prosesin ulaştığı nokta birçok dökümhaneyi termal reklamasyon sistemi ya da alternatif sistem yatırımlarından geri döndürecek bir seviyedir. Proses hem furan hem de fenolik üretan reçine sistemleriyle mukayese edildiğinde çoğu durumda eşit derece reklamasyon kumu



içeriğine izin vermekte ve bu sayede İngiltere'deki pazar payı 1993 yılından bu yana kayda değer bir oranda artmaya devam etmektedir<sup>8</sup>. Öngörülebilir gelecekte bu durumun tersine çevrilmesine neden olacak bir gelişme de görünmemektedir.

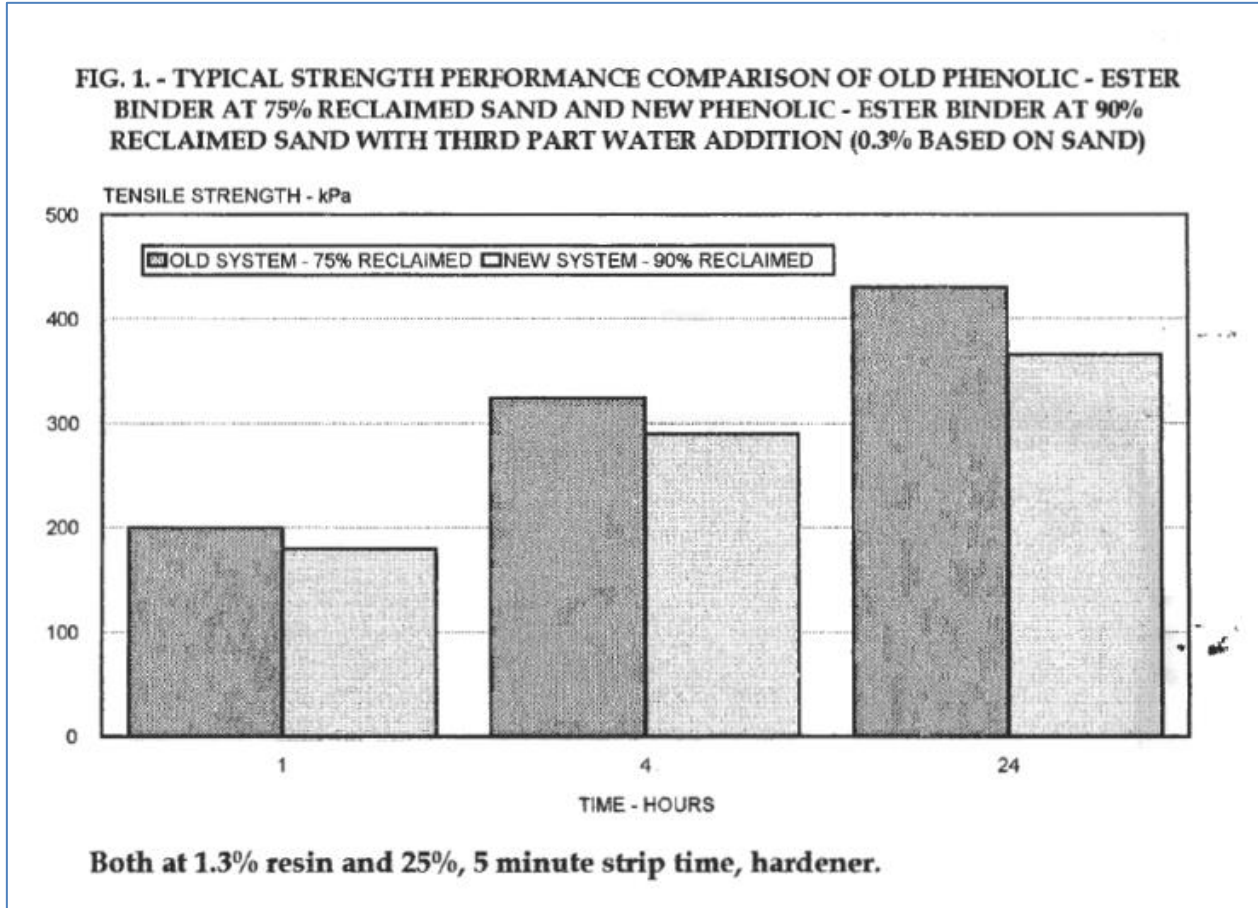


Figure 1 : Eski ve Yeni reçine sistemlerinin mukavemet karşılaştırılması.  
Eski Sistem : %75 Mekanik reklamasyon ve yeni kum  
Yeni Sistem : %90 Mekanik Reklamasyon. % 0,3 su ilavesi içeren sistem  
Reçine oranı % 1,30 ve Ester oranı % 25. (Strip Time 5 dak)

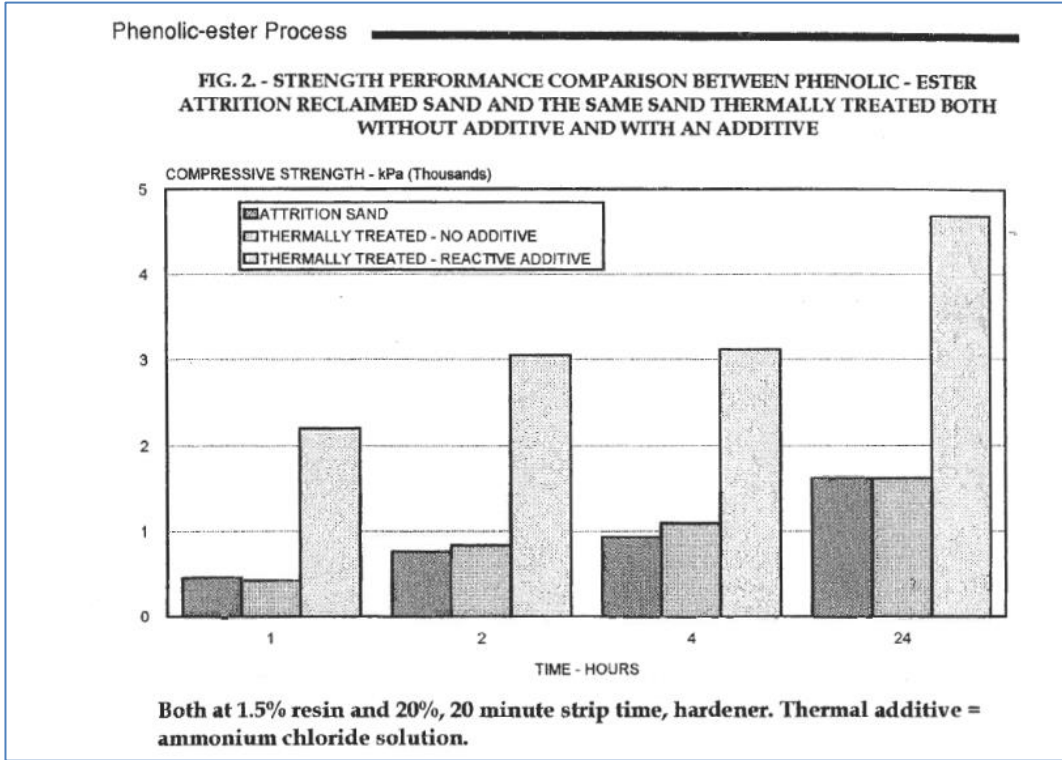


Figure 2 : Eğme Mukavemet performans karşılaştırma.Mekanik ve Termal Reklamasyon (Additive + Additive içermeyen)  
Reçine oranı % 1,50 ve Ester oranı % 25. (Strip Time 20 dak)

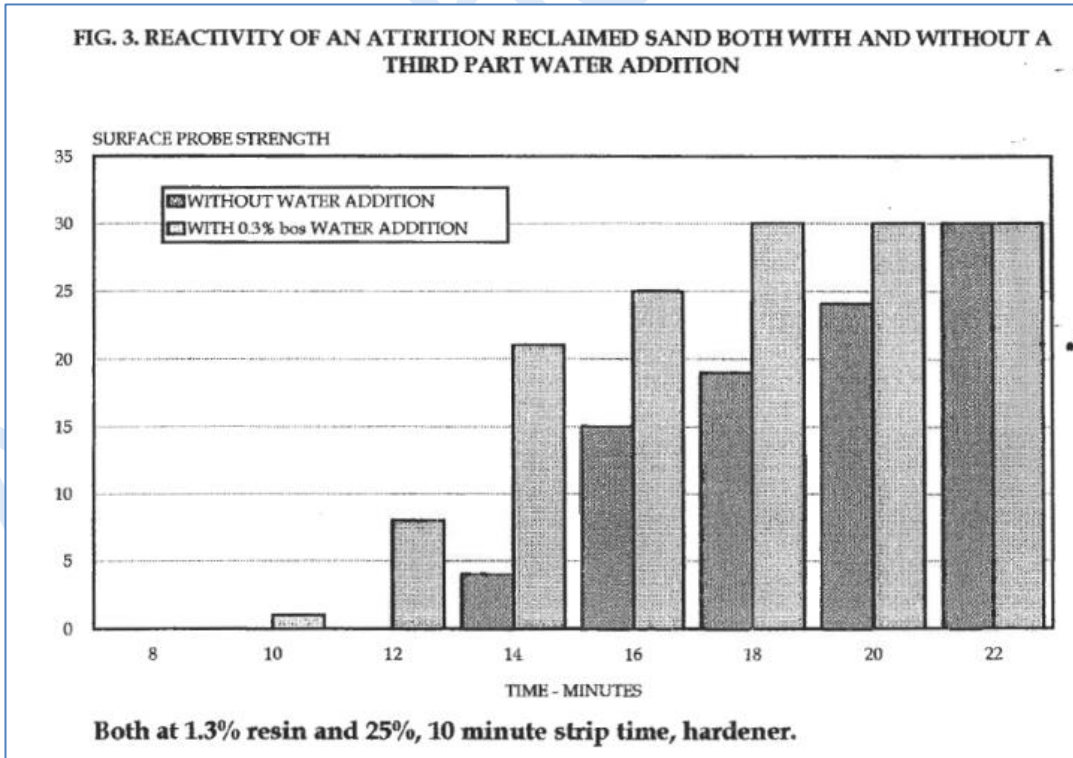


Figure 3 : Reaktivite Değişimi (Su ilavesi ve Su ilavesi olmadan)  
Reçine oranı % 1,30 ve Ester oranı % 25. (Strip Time 10 dak)

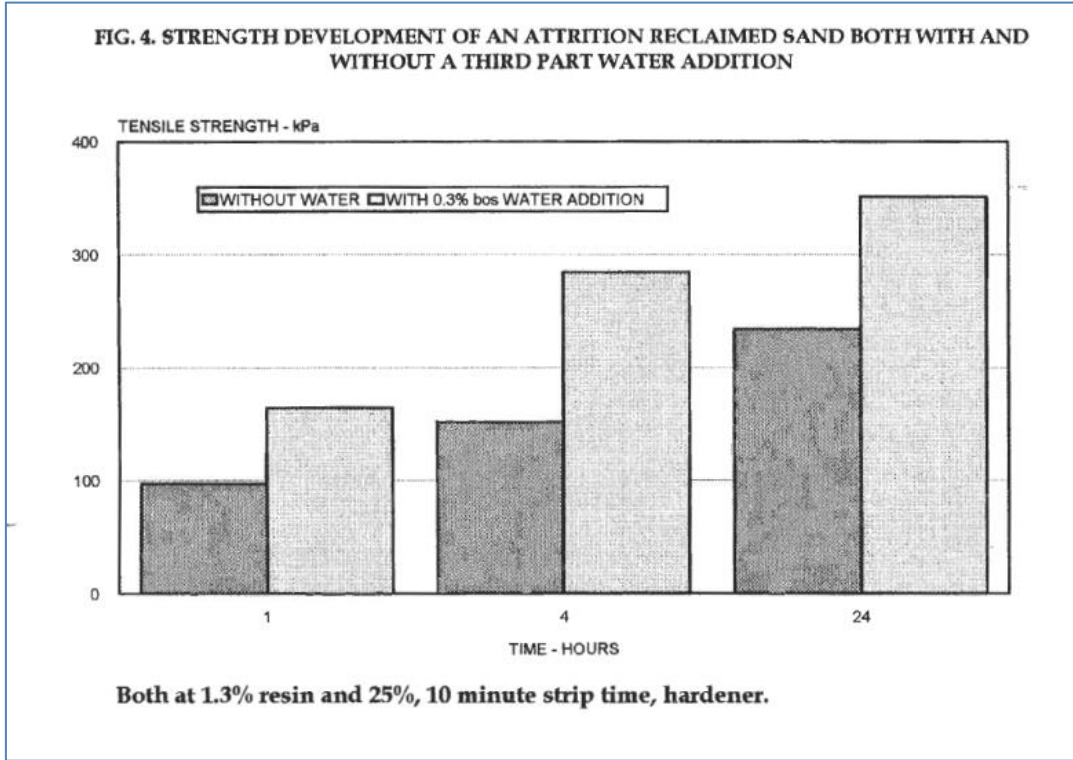


Figure 4 : Mukavemet Değişimi (Su ilavesi ve Su ilavesi olmadan)  
Reçine oranı % 1,30 ve Ester oranı % 25. (Strip Time 10 dak)

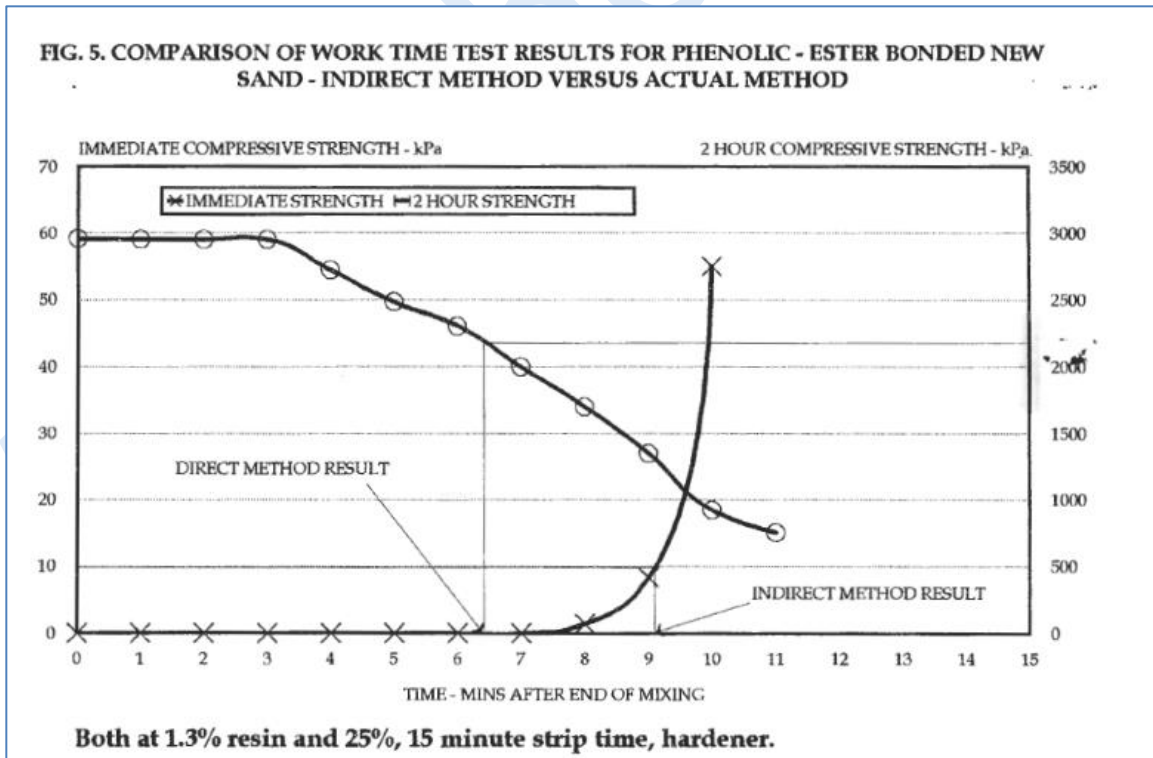


Figure 5 : Çalışma zamanı (Yeni kum)  
Reçine oranı % 1,30 ve Ester oranı % 25. (Strip Time 15 dak)

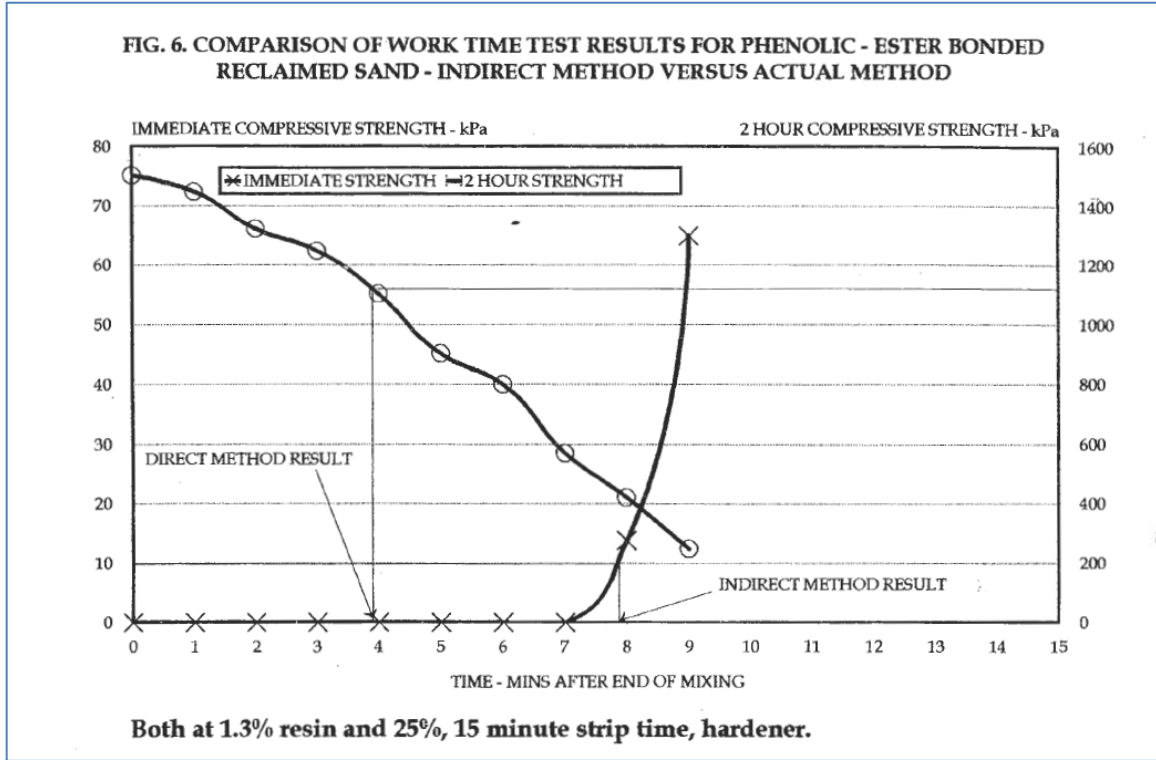


Figure 6 : Çalışma zamanı (Reklamasyon Kumu)  
Reçine oranı % 1,30 ve Ester oranı % 25. (Strip Time 15 dak)

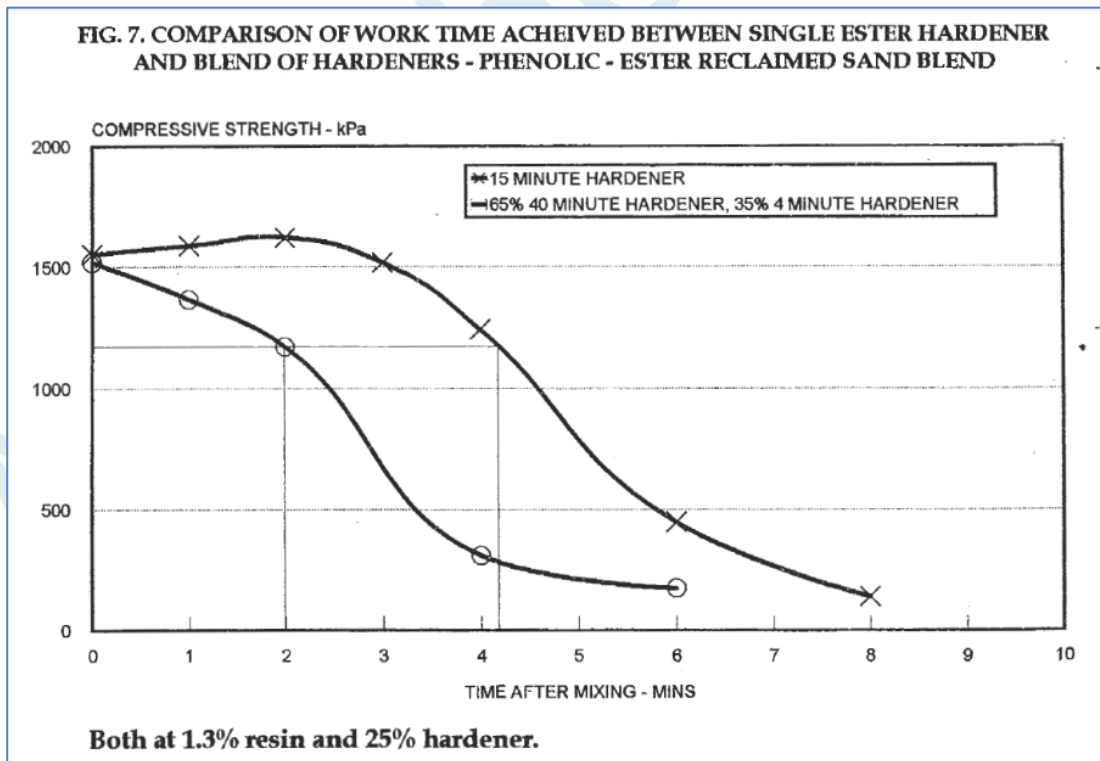


Figure 7 : Çalışma zamanı (Tek Ester ve Ester Karışımı)  
Reçine oranı % 1,30 ve Ester oranı % 25.  
Kum – Reklamasyon + Yeni Kum Karışım



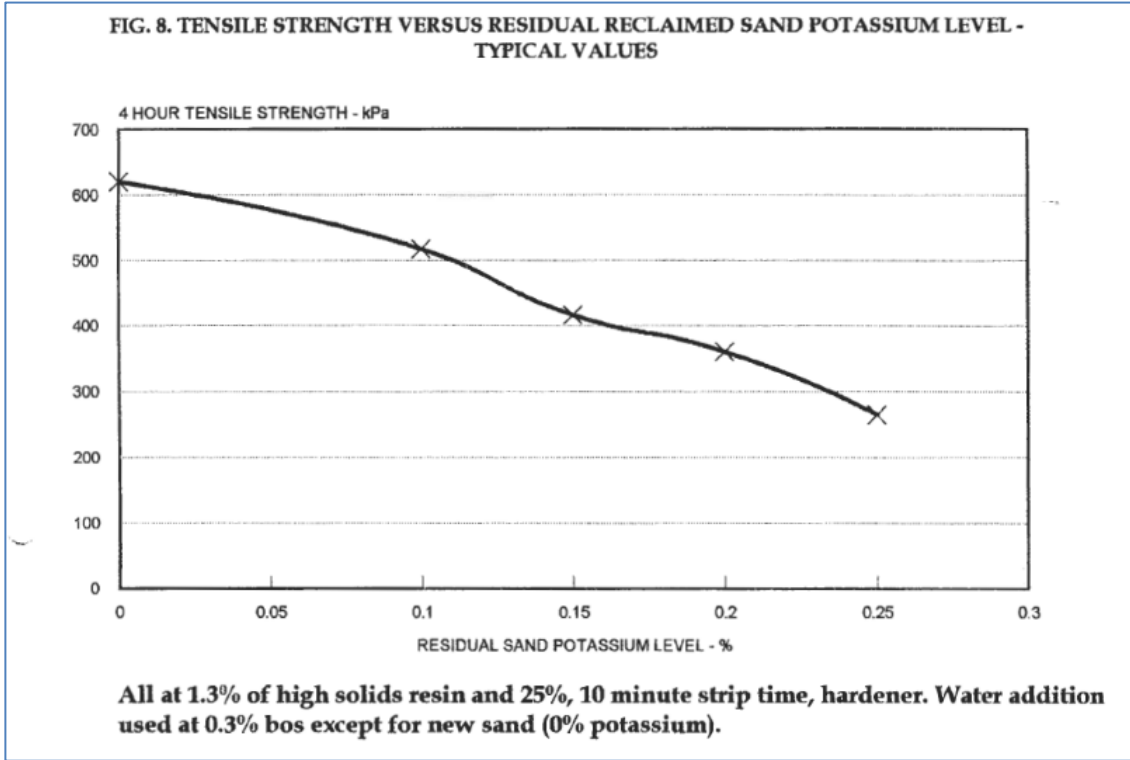


Figure 8 : Potasyum Seviyesi Mukavemet Değişimi  
Reçine oranı % 1,30 ve Ester oranı % 25. (Strip Time 10 dakika) Reklamasyon kumu içine %0,3 ilavesi

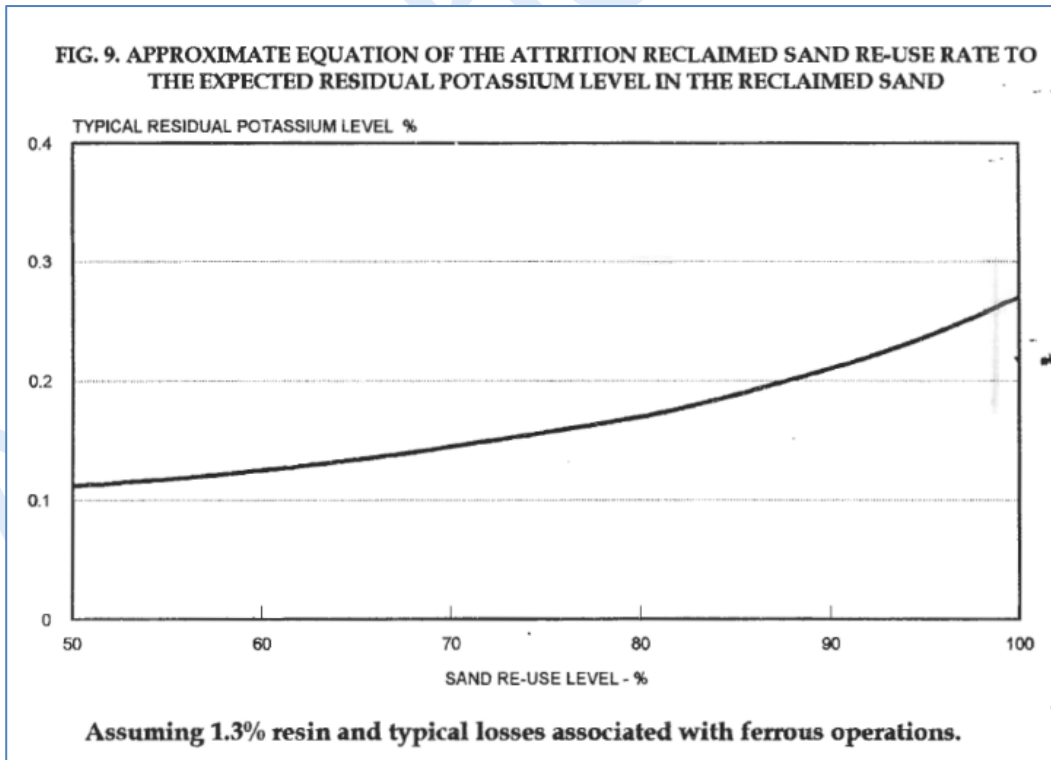


Figure 9 : Potasyum Seviyesi Değişimi (Yeni/Reklamasyon Kum oranı)  
Reçine oranı % 1,30

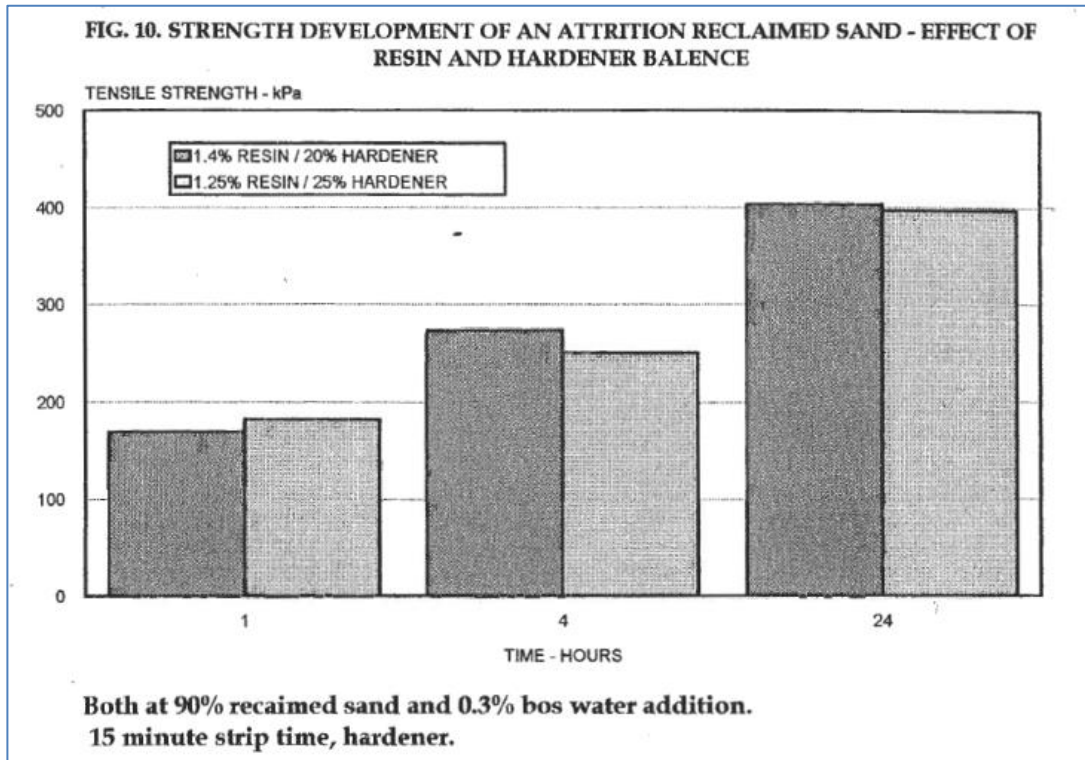


Figure 10 : Recine dengesine bağlı mukavemet değişimi

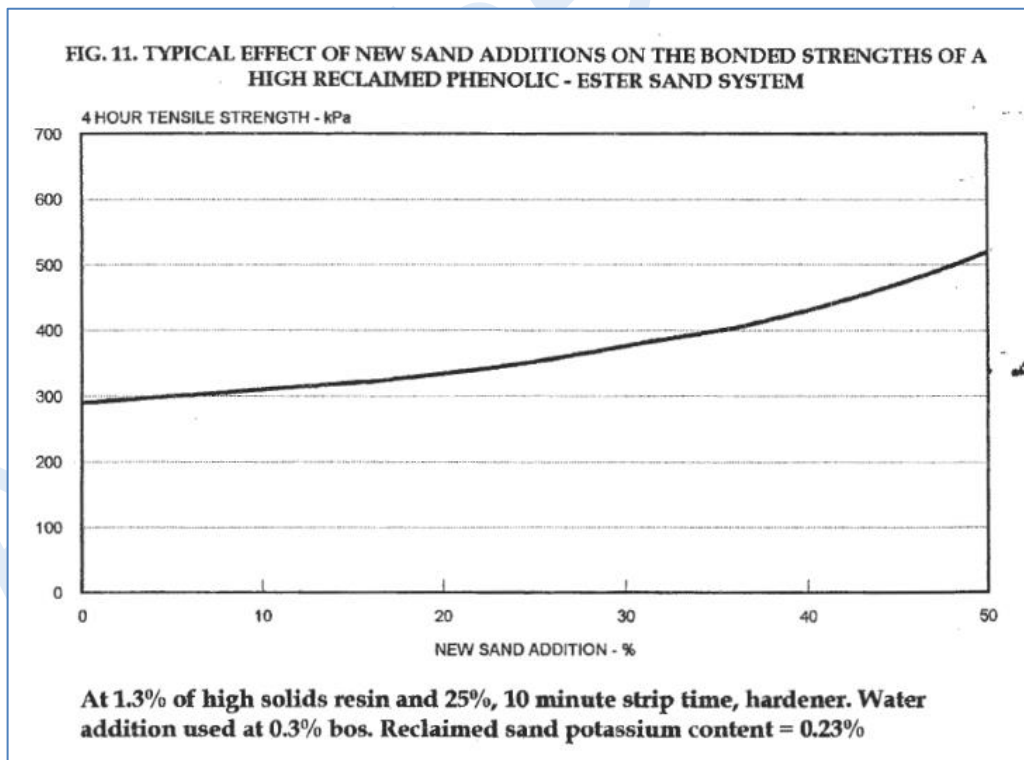


Figure 11 : Yeni Kum ilave oranına bağlı mukavemet değişimi

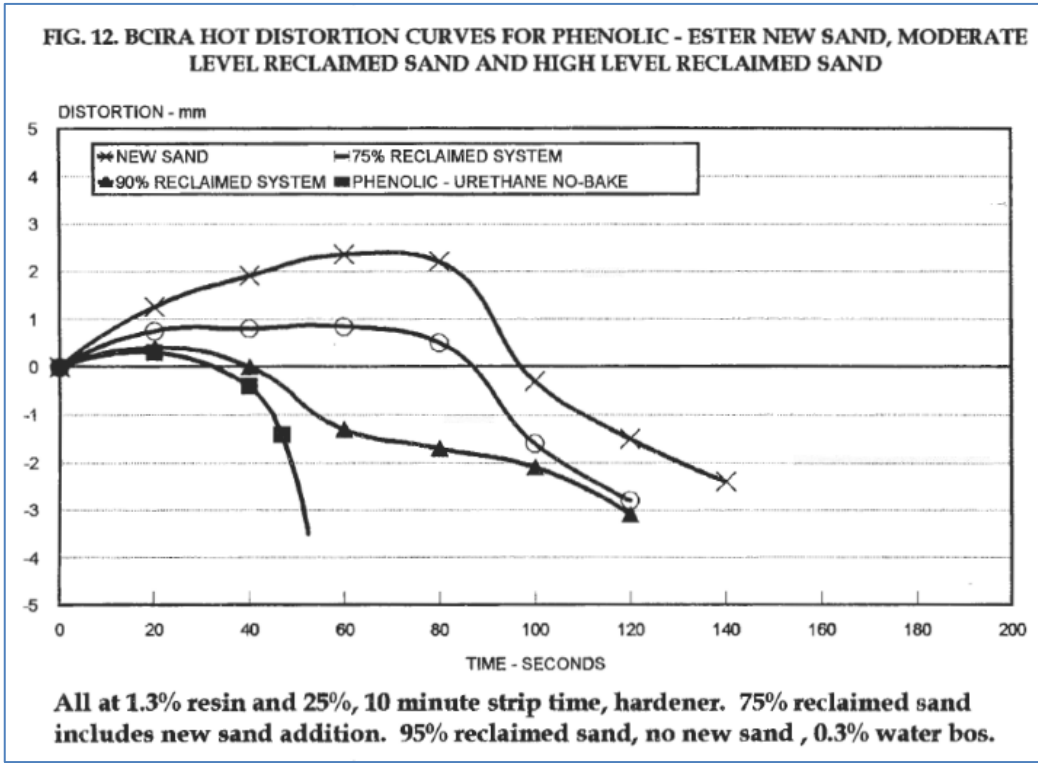


Figure 12 : Bcira Sıcak Deformasyon Eğri Değişimi  
Yeni Kum  
% 75 Reklamasyon Kumu + % 25 Yeni Kum  
% 90 Reklamasyon Kumu  
PUNB ile kıyaslama

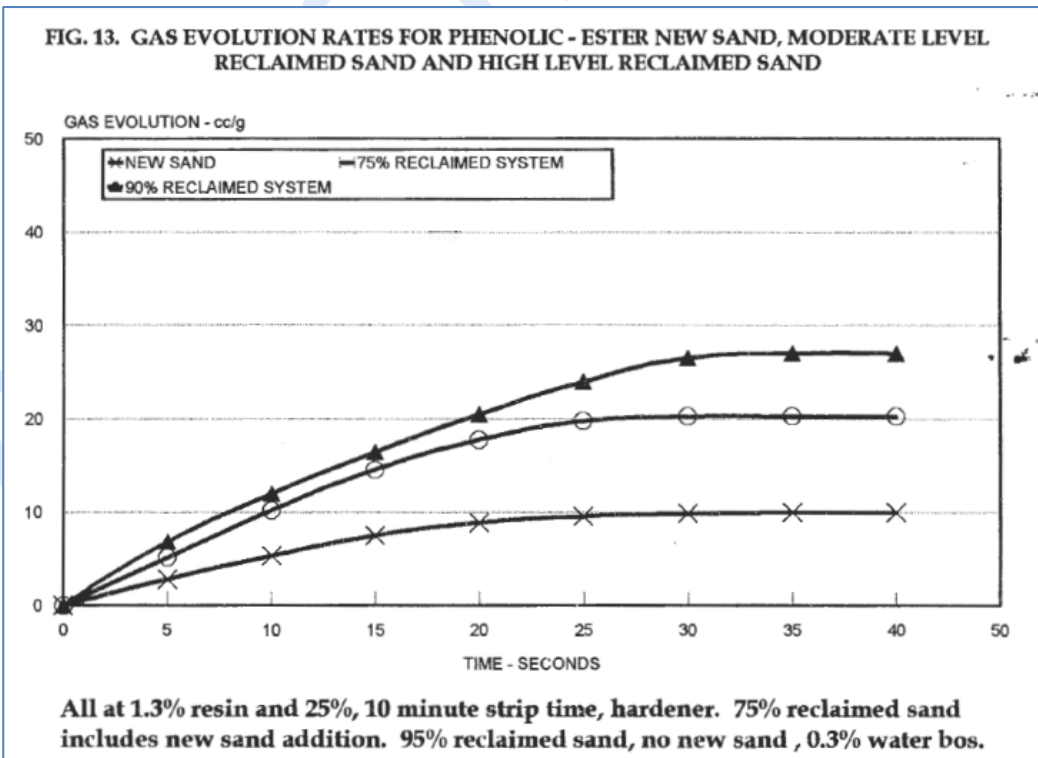


Figure 13 : Gaz Buharlaşma eğrisi



## REFERENCES

1. Bailey, M. J. and Lemon, P. H. R. B "A new type of polymer binder having improved environmental and casting properties". Proceedings of the 1982 SCRATA annual Conference.
2. Busby, A. D. "The phenolic - ester process : past, present and future". AFS Transactions, volume 101, paper 93 - 172, pp 627-633, 1993.
3. Acme Resin Corporation and Iyer, R. S. "Process to enhance the tensile strength of reclaimed sand bonded with ester - cured alkaline phenolic resin" European Patent 0336 533, 8/2/89.
4. Murray, Dr. G. and Pickering, A. "Experiences in the use of the Alphaset and Betaset processes in high level sand reclamation applications". BCIRA International Conference 1995, Warwick, paper no. 31.
5. Borden UK Limited and Borden France S.A. "A method of improving the properties of reclaimed sand used for the production of foundry moulds and cores" PCT patent application PCT/GB94/01005, 10/5/94. International publication No. WO94/26439.
6. BCIRA Broadsheet 16-13 "Routine test procedures on cold-setting chemically bonded sands: measuring the curing properties". See esp. "measurement of bench life" © 1979 BCIRA.
7. Busby, A. D. and Bailey, I. "The thermal reclamation of phenolic-ester bonded sands". Foundryman, Vol 86, pp 400-402, November 1993.
8. Busby, A. D. "Recent developments in binder technology-part A. Cold-Set (No-Bake) binders". IBF Conference 1993. In Foundryman, Vol 86, pp 319-323, September 1993.

ASK Chemicals