

論 文

CO₂鑄型の 崩壞性에 對한
殘留強度의 變化에 關한 研究

崔昌鈺*, 成炅勳**

Effect of Retained Compression Strength
on the Collapsibility of CO₂ Process

Chang-Ock CHOI*, Kyong-Hun SUNG**

ABSTRACT

Effects of retained compression strength on the collapsibility of CO₂ mold sand using sodium silicate were studied. The results obtained from the experiment are summerized as follows;

- 1) The sand mixtures increased their compression strength and retained compression strength when content of sodium silicate is high or mole ratio of sodium silicate is high.
- 2) Increase of retained strength has a maximum value at temperatures about 200°C. When the sample reached 800°C, the binder bridges are homogeneous. The retained strength is increased.
- 3) Decrease of retained strength at temperature over 200°C is caused by pore formation and additives of seacoal markedly accelerated pore formations.

1. 序 論

鑄型製造法의 일종인 CO₂型法은 硅砂를 骨材로 하여 粘結材로 규산소오다를 添加, 混合하여 이를 普通의 鑄型製造法과 동일한 方法으로 主型 또는 코어를 造型하고, 여기에 CO₂ 가스를 吸入하여 鑄型을 硬化시키는 方法으로서 이는 1898年 Paulson과 Hargreaves형제, 3人의 共同研究¹⁾에 의하여 開發된 이후, 현재까지 實用化 되고 있다.

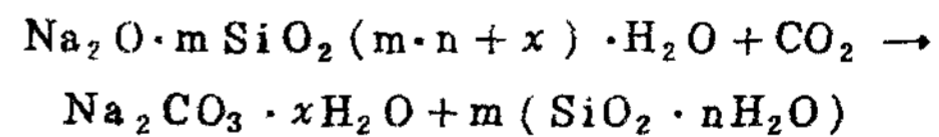
CO₂型은 경제적 利點과 특별한 施設을 필요로 하지 않는 長點이 있으나, 용융금속 주입후 鑄型の 崩壞性이 좋지 못한 缺點을 가지고 있다. 이와 같은 CO₂型的 崩壞性問題를 해결하기 위하여 많은 研究가 이루어 지고 있다.

K. Strinagesh²⁾는 규산소오다의 化學的特性에 關한 研究와 S. Minowa와 M. Yamada³⁾는 添加劑에 의한 崩壞性改善을 위하여 Colemanite의 사용으로 800°C까지는 崩壞性을 向上시키지만 그 이상의 溫度에서는

오히려 燒結이 가속되어 崩壞性이 불량하다고 하였다.

J. Gotheridge⁴⁾는 崩壞劑로서 산화철을 사용하였으며, 이 외에 많은 사람들에 의하여 seacoal, 담밀, 산화마그네슘, 톱밥 및 왕겨등을 CO₂型的 崩壞劑로 사용하고 있다.^{5~9)}

CO₂型에 있어서 규산소오다의 硬化反應에 대한 一般의 式은 다음과 같이 알려져 있다.^{1), 2), 10), 11), 12)}



여기서

m : 규산소오다의 mol 비

n : Silica gel의 含水量을 표시하는 水의 mol 수

x : 탄산소오다의 結晶水의 mol 수

위 反應에서 CO₂가스와 규산소오다가 反應하여 탄산소오다와 Silica gel이 生成되어 砂粒이 強固하게 結合되어 높은 強度를 갖는 것으로 알려져 있다. 그러나 용융금속을 鑄型에 鑄込, 凝固후는 砂粒이 強固하게 結合된 粘結力을 상실하여 容易하게 破壞될 수 있어야 할 것이다.

*東亞大學校 工科大學教授

**東亞大學校 大學院生

따라서 本 研究에서는 용융금속에 의한 CO₂ 型의 崩壞性에 關한 殘留強度의 變化를 調査하기 위하여 粘結劑인 규산소오다를 混合한 鑄物砂를 成型후 所定의 溫度로 加熱하여 殘留強度를 測定하고, 이때 生成된 生成物과 또한 崩壞劑로 Seacoal를 添加하여 殘留強度에 미치는 影響을 調査하여 CO₂ 型의 崩壞性에 對한 改善 方案을 검토코져 하였다.

2. 實驗方法

2.1 使用材料

本 實驗에 使用한 硅砂는 全南 강진사로서 粒度分布 및 化學成分은 각각 Table 1 과 Table 2에 표시하였다.

또한, 粘結劑로서 使用한 규산소오다의 化學組成은 Table 3에 표시하였으며, 崩壞劑로 添加시킨 Seacoal의 化學成分은 Table 4와 같다.

Table 1. Sieve Analysis of Silica Sand.

Mesh No.	Retained in Sieve(Wt.%)										AFS GFN
	20	30	40	50	70	100	140	200	270	pan	
Gang-jin Sand No.6	0	0	0.2	32.6	41.0	15.6	5.6	2.4	1.2	1.4	60.1

Table 2. Chemical Composition of Silica Sand. (unit : Wt.%)

Chemical comp.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	LOI
Type of Sand						
Gangjin Sand No. 6	96.54	1.74	0.60	0.01	0.01	0.43

Table 3. Composition of Sodium Silicate.

Composition	SiO ₂	Na ₂ O	H ₂ O	SiO ₂ /Na ₂ O Mole Ratio	Baume
Type of Sodium Silicate					
No. 2	31.8	12.4	55.79	2.62	46
No. 3	29.5	9.71	60.79	3.14	44

Table 4. Chemical Composition of Seacoal.

Chemical Composition	H	C	N	O	S
Wt. %	5.4	82	1.6	6.6	0.7

oal의 化學成分은 Table 4와 같다.

2.2 實驗方法

鑄物砂의 配合은 Hobert Mixer (美國 Harry W. Dietert CO. Model No. 804)에 硅砂를 添加하여 1分間 空練하고 所定의 규산소오다를 添加한 다음, 다시 2分間 混練後 이를 配出하여 Sand Rammer (美國 Harry W. Dietert Co. Model No. 315)로 標準試驗片 (50 φ × 50 h)으로 成型하여 CO₂ 가스를 0.5 kg/cm²의 壓力으로 吹入했다.

CO₂ 型砂의 殘留強度는 標準試驗片을 所定의 溫度에서 加熱하여 冷却시킨 다음, 壓縮強度를 測定하여 이를 殘留強度로 하였다. 壓縮強度試驗機로서는 萬能材料試驗機 (日本 Shimazu 社 Model RH-50)를 使用했으며, 加熱燒成은 大氣中에서 Muffle Furnace (美國 Harry W. Dietert Co. Model No. 526)을 使用하여 각 溫度에서 30分間 加熱하여 desiccate 中에서 冷却시켜 殘留強度를 測定하였다.

또한, 각 溫度에 따른 試料의 反應熱 機構를 알기 爲해 DTA (日本 Rikagu 社 PTC-10A)를 使用했으며, DTA 實驗結果에 따라 所定의 溫度에서 生成된 物質의 化學組成을 알고져 X-선 회절장치 (日本 Rikagu 社 D/MAX-IIA)를 利用 하였으며, 加熱冷却으로 因한 鑄物砂의 粘結狀態를 검토하기 爲하여 SEM (日本 JEOL 社 JSM-35CF)으로 調査하였다.

3. 實驗結果 및 考察

3.1 添加材에 의한 殘留強度의 變化

CO₂ 型砂의 규산소오다 添加量에 의한 CO₂ 가스 吹入時間과 壓縮強度의 關係를 Fig 1에 표시하였다.

Fig 1에서 보인 바와 같이 mol 비 3.14인 규산소오다 No. 3을 각각 4%, 6% 및 8%로 添加시켜 成型한 것으로 규산소오다의 添加量이 많으면 높은 壓縮強度를 나타내고 있으나, 초기 CO₂ 가스 通氣時間이 짧은 경우, 규산소오다의 添加量이 많은 CO₂ 型砂는 壓縮強度가 低下하나 CO₂ 가스의 吸入時間이 增加함에 따라 壓縮強度는 상승함을 보이고 있다. 이는 CO₂ 가스의 吹入時間이 짧으면 규산소오다가 多量인 경우, CO₂ 가스

와 충분한 硬化反應이 일어나지 않고, 또한 鑄物砂에 多量의 水分이 含有되어 있으므로 壓縮強度는 낮은 값을 나타내며, CO₂ 가스 吹入時間이 增加함에 따라 CO₂ 가스에 의한 규산소오다의 硬化反應이 충분히 일어나 壓縮強度가 增加되는 것으로 알려져 있다. ^{14), 15)}

또한, 一定量의 규산소오다에 대하여 CO₂ 가스 吹入時間이 一定時間 이상 經過하여도 壓縮強度는 增加하지 않는 것으로 나타내고 있는데, 이는 규산소오다의 添加量 부족으로 CO₂ 가스와의 反應이 進行되지 않은 것과 反應한 규산소오다가 結合皮膜을 形成함으로써 CO₂ 가스와의 反應을 抑制시키기 때문이다. ¹⁾

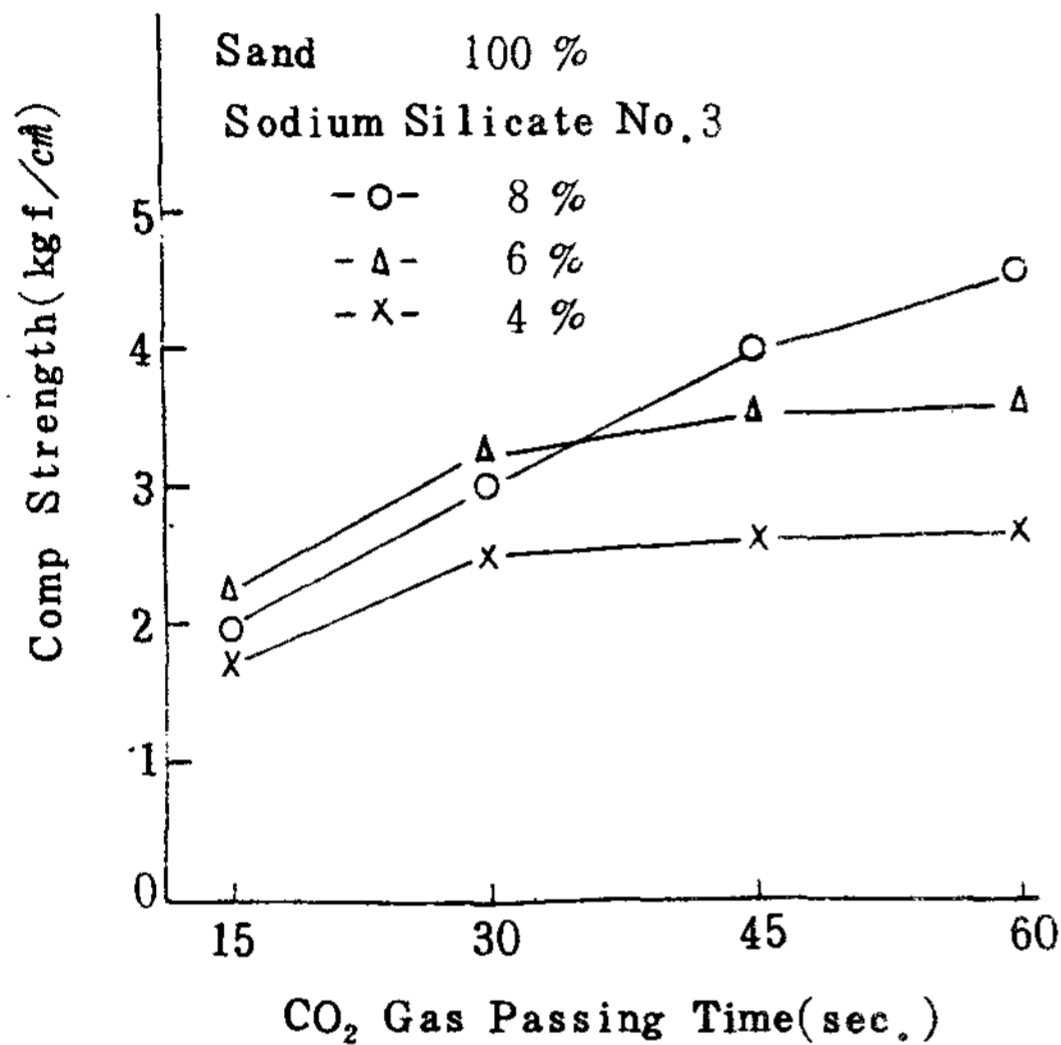


Fig.1 Compression strength of sand mixtures containing 3.14 mol ratio sodium silicate by CO₂ Gas Passing time.

Fig. 2는 mol 비 3.14인 규산소오다 No. 3을 4%, 6% 및 8%의 여러가지 配合比로 添加하여 成型 후, CO₂ 가스를 30 초간 吹入하여 硬化한 다음, 이를 각 溫度別로 30 分間 爐內에서 加熱시켜 desiccator 에서 常溫까지 冷却하여 壓縮強度를 測定한 結果를 나타내었다. Fig. 2와 같이 CO₂ 型砂를 加熱하여도 규산소오다의 添加量이 많은 경우, 殘留強度는 높은 값을 나타내며, 또한 加熱溫度에 따른 殘留強度의 變化는 규산소오다의 添加量에 관계없이 모두 동일한 경향을 나타낸다. 더욱이 200 °C에서는 가장 높은 殘留強度를 나타내며, 200 °C 이상의 溫度로 상승할수록 殘留強度는 低下하여 600 °C 부근에서 최저 값을 가지며, 다시 溫度가 상승함에 따라 殘留強度는 점차 增加하여 800 °C 부근에서 減少함을 나타내었다.

한편, mol 비가 3.14 및 2.62인 규산소오다를 각각 CO₂ 가스 吹入時間에 따라서 壓縮強度를 測定한 값을 Fig 3에 보였다. mol 비 2.62인 규산소오다 No. 2보다 mol 비 3.14인 규산소오다 No. 3의 初期壓縮強度가 높게 나타내고 있는데, 이는 mol 비가 높고, 비중이 낮기 때문에 CO₂ 가스와의 反應이 용이하여 初期壓縮強度는 높은 값을 갖게 된다. ¹⁾ 또한, CO₂ 가스 吹入時間이 增加함에 따라 규산소오다의 mol 비가 적을수록 壓縮強度는 增加하는 경향을 보였다. 이는 CO₂ 가스 吹入時間이 增加함에 따라 CO₂ 가스와 서서히 反應하여 Silica gel의 生成을 促進시키며, 또한 水分 含有量이 적기 때문에 粘性이 增加하여 壓縮強度가 上昇된다고 한다. ^{14) 15)}

또한, Fig 4는 규산소오다의 mol 비에 의한 殘留強度를 나타내는 것으로 mol 비가 낮은 규산소오다를 사용하는 경우, 현저히 높은 값을 나타내고 있다. 이는 加熱로 인하여 규산소오다의 탈수가 일어나 粘性을 현저히 增加시키기 때문이라고 추정한다.

Fig. 5는 각 mol 비에 각각 1% 및 2%의 Seacoal을 添加시켜 殘留強度를 測定한 것으로 Seacoal의 添加量이 많을수록 殘留強度는 현저히 低下하고 있음을 나타내고 있다. 이는 Seacoal의 主成分인 炭素가 加熱로 인하여 分解되어 冷却時 結合皮膜을 파괴시키기 때문이라 사료된다.

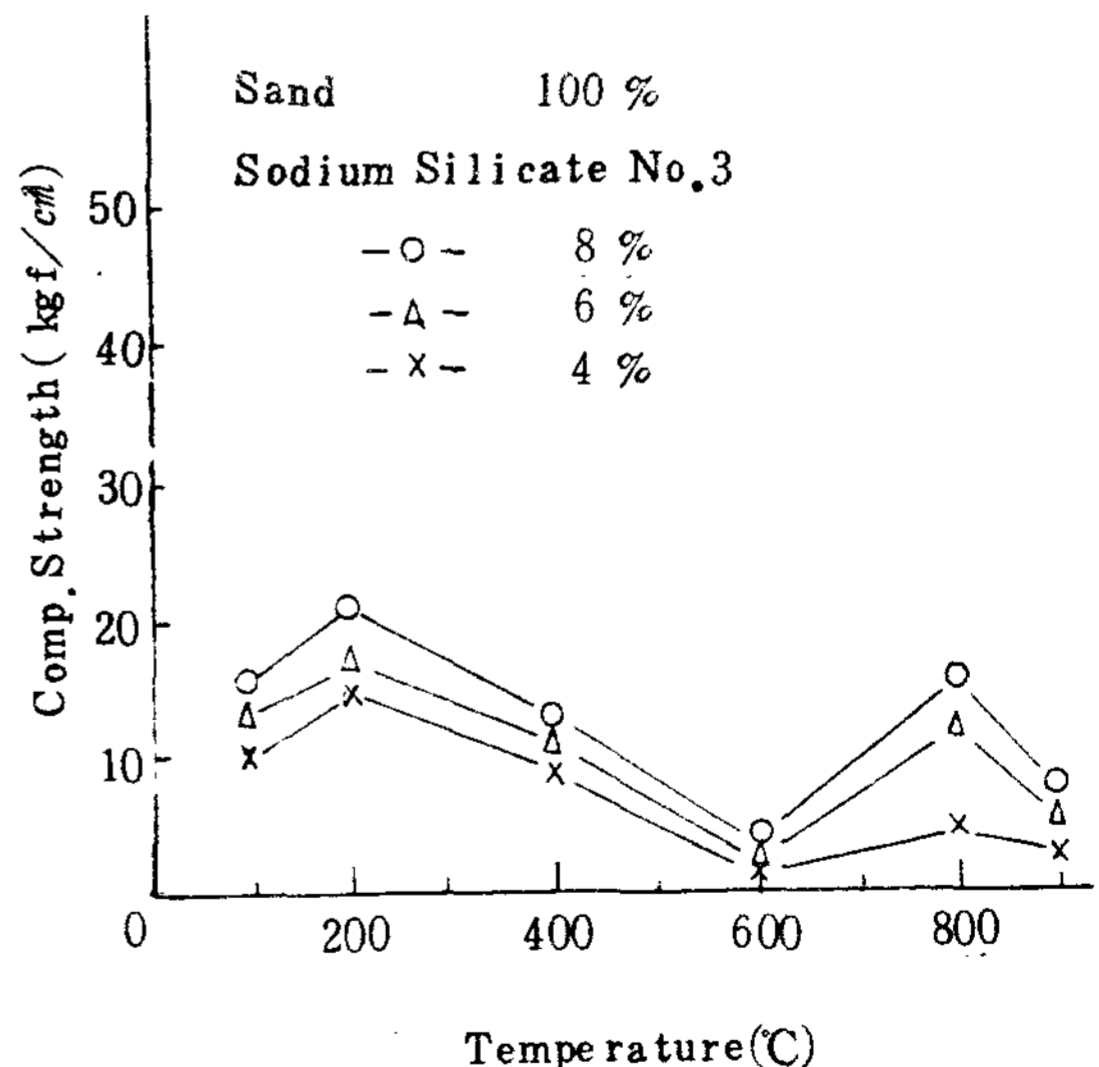


Fig.2 Compression strength of sand mixtures containing 3.14 mol ratio sodium silicate by heating temperature.

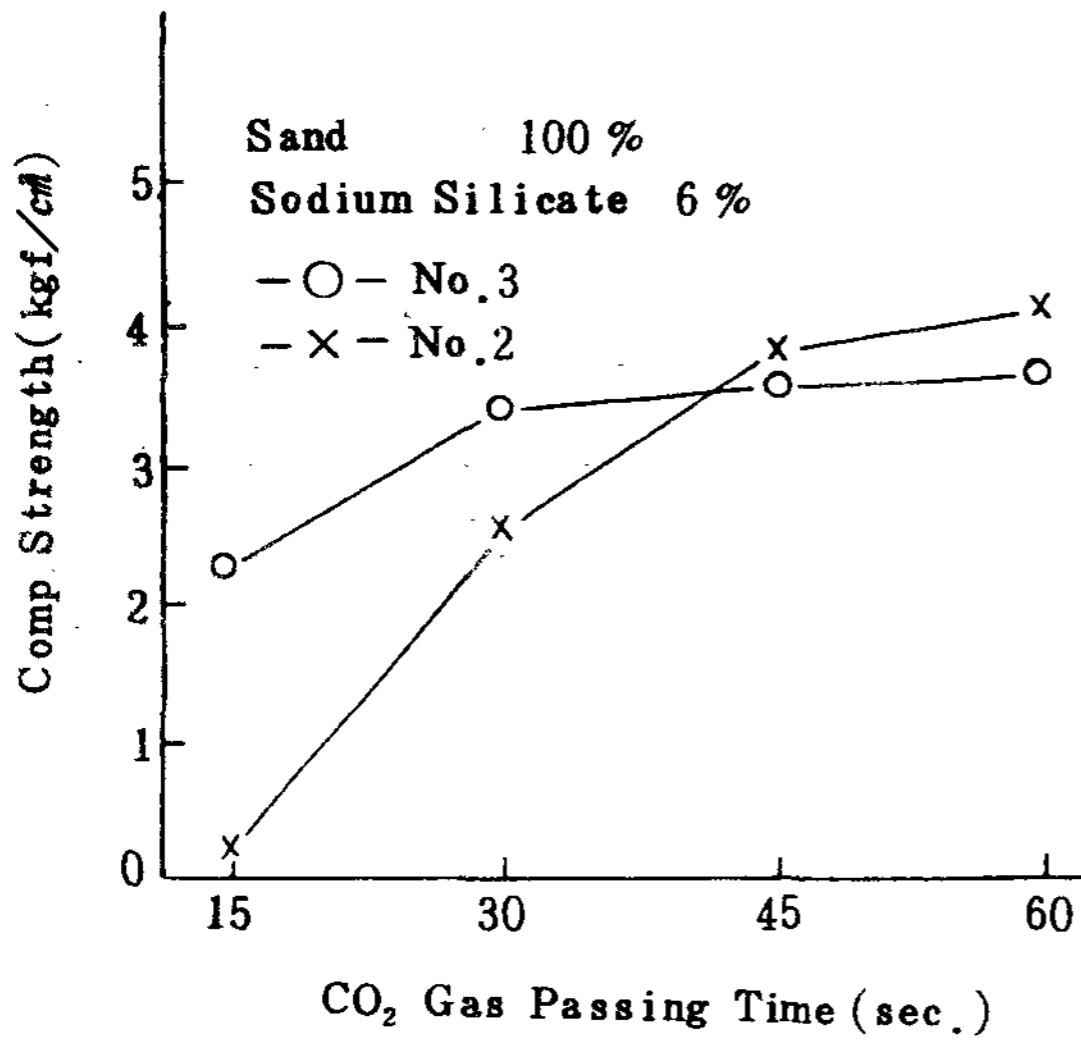


Fig. 3 Compression strength of sand mixtures containing various mol ratio's sodium silicate by CO₂ Gas Passing time.

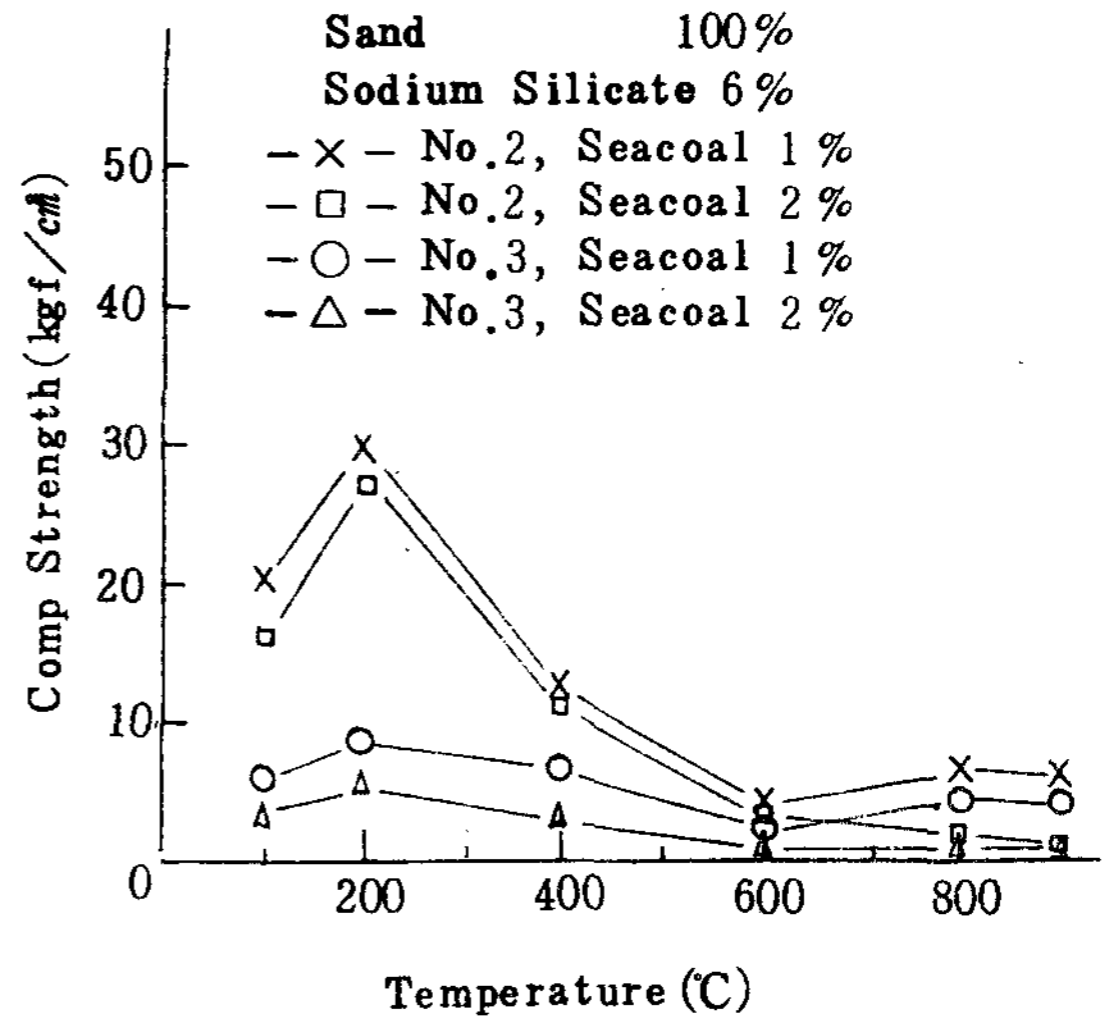


Fig. 5 Compression strength of sand mixtures containing various ratio's of sodium silicate with seacoal by heating temperature.

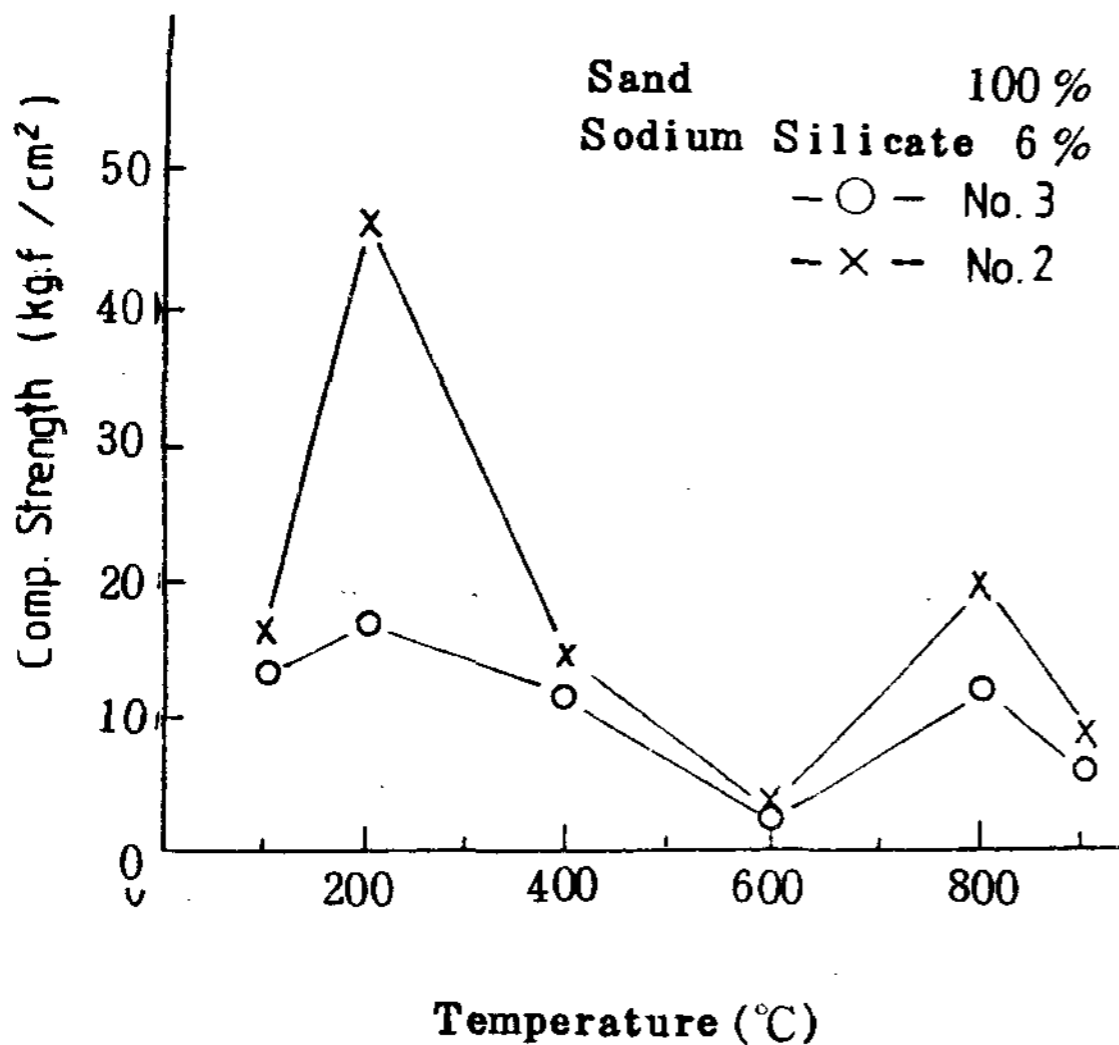


Fig. 4 Compression strength of sand mixtures containing sodium silicate by heating temperature.

3. 2 加熱溫度와 生成物質

CO₂型砂의 熱的特性을 알기 위하여 熱分析한 결과를 Fig. 6 및 Fig. 7에 표시하였다.

Fig. 6은 硅砂에 mol 비 3.14인 규산소오다 No. 3을 6%添加시켜 熱分析을 한 것으로 125°C에서 吸熱Peak를 나타내었는데, 이는 규산소오다에 含有되어 있는 水分이 加熱로 인하여 100°C에서 부터 탈수됨으

로써 吸熱Peak를 나타낸 것으로 사료된다.

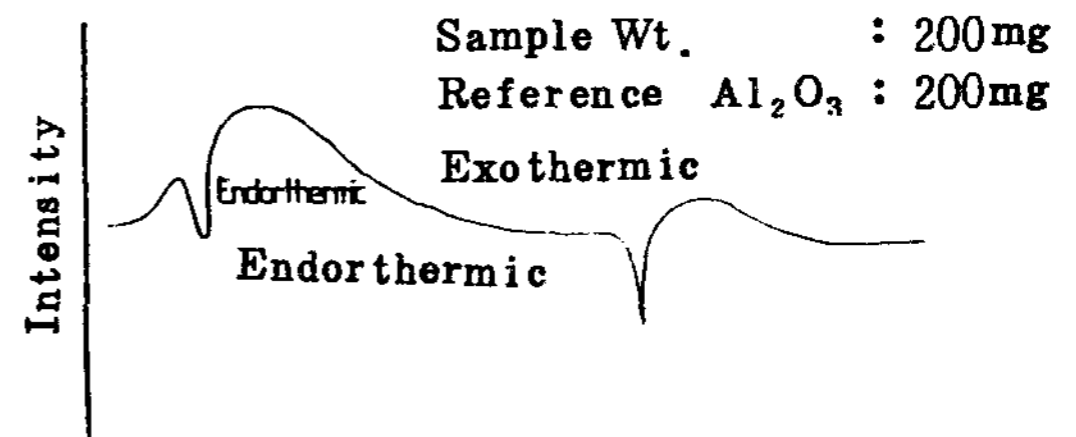


Fig. 6 Thermal analysis curve of sand mixtures containing 6% of a 3.14 mole ratio sodium silicate.

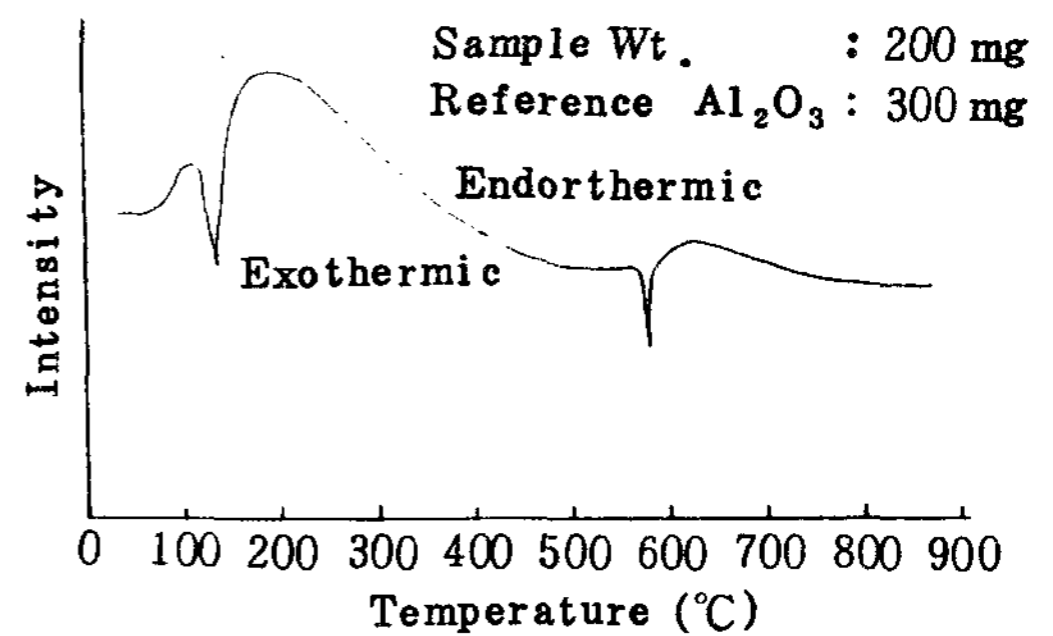


Fig. 7 Thermal analysis curve of sand mixture containing 6% of a 3.14 mole ratio sodium silicate and 1% of seacoal.

그리고 125°C ~ 210°C에서는 發熱曲線이 나타났으며, 이는 X½線分析結果에 의하면 未反應된 규산소오다가 加熱로 인하여 分解되는 과정이며, 210°C이상의 溫度에서는 完만한 吸熱曲線을 나타내다가 580°C에서는 급격한 吸熱 peak를 나타내고 있다. 이는 鑄物砂의 主成分인 3方晶系 α -SiO₂가 6方晶系 β -SiO₂로 相變態 (α -SiO₂^{573°C} β -SiO₂)에 따른 吸熱 peak로 사료된다.¹⁶⁾

또한 680°C까지 發熱反應曲線을 보이는데 이는 Silicagel이 탄산나트륨과 反應하여 규산소오다化 하는 것이며 이 보다 높은 溫度에서는 完만한 吸熱反應曲線을 나타내고 있다.

Fig.7은 CO₂型砂에 1%의 Seacoal를 添加한 것으로 Fig.6과 거의 同一한 反應熱曲線을 나타내고 있으나 低溫領域에서 peak溫度에 차이가 있다. 이는 鑄物砂에 含有되어 있는 不純物에 의한 영향으로 추정

된다. 한편 Fig.6의 反應熱曲線에 의하여 所定의 溫度로 鑄物砂를 加熱하여 X½線分析을 실시하여 이를 Fig.8, Fig.9, Fig.10 및 Fig.11에 표시하였다.

Fig.8는 加熱하지 않는 상태의 CO₂型砂로서 常溫에서 α ½ SiO₂, Na₂SiO₃ 및 Na₂CO₃로 分析 되었으며 이를 400°C로 加熱한 경우 Fig.9에 표시한 바와 같이 α ½ SiO₂와 Na₂CO₃로 分析되어 이는 Na₂SiO₃가 加熱로 인하여 Silicagel이 生成되는 것으로 사료된다. Fig.10은 700°C에서 加熱한 CO₂型砂로서 α -SiO₂, Na₂CO₃ 및 Na₂SiO₃로 分析되어 Silicagel이 加熱로 溶융분해되어 Na₂SiO₃가 生成된 것으로 생각한다. 또한 Fig.11에 표시된 850°C로 加熱한 경우도 Fig.10과 거의 동일한 현상을 나타내었다. 따라서 CO₂型砂가 600°C이상의 溫度에서 殘留強度가 增加함은 加熱로 인하여 Na₂SiO₃의 生成이 要因으로 추정된다.

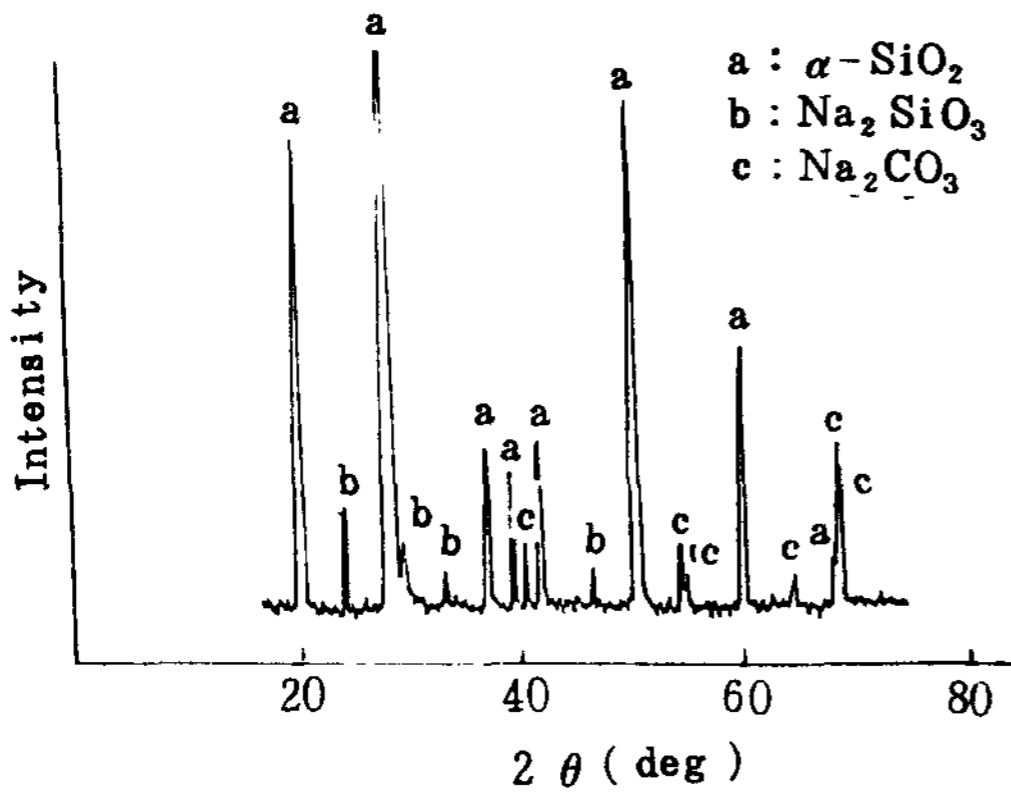


Fig.8 X-ray diffraction pattern of sand mixtures containing 6% of a 3.14 mol ratio sodium silicate at 25°C.

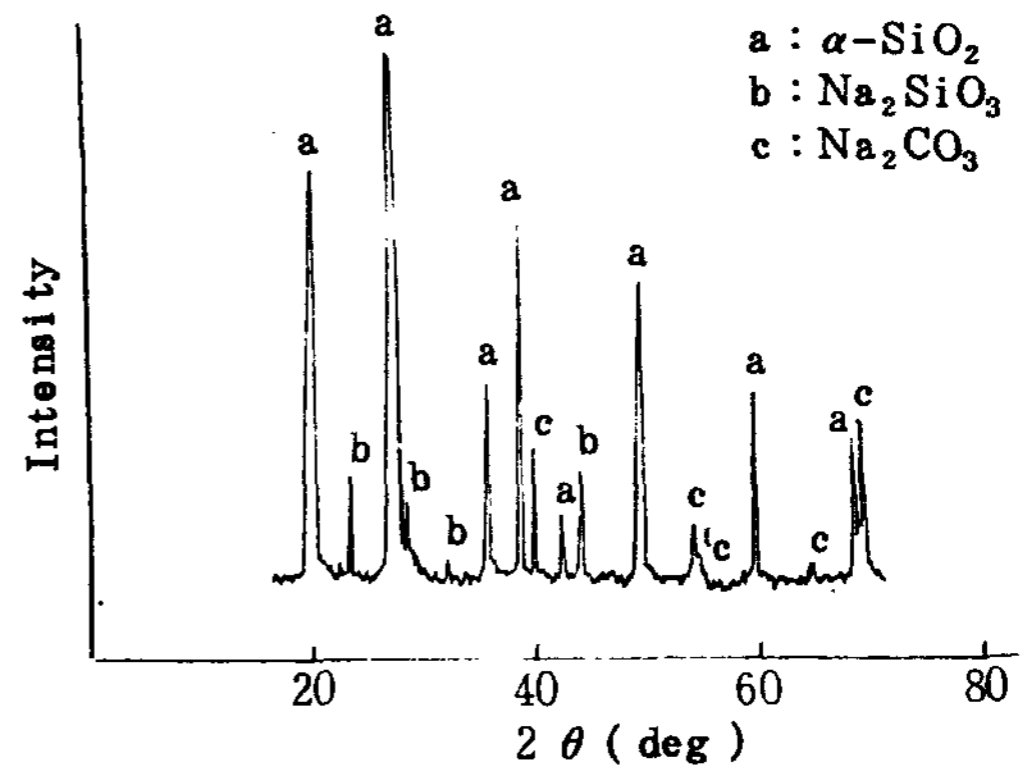


Fig.10 X-ray diffraction pattern of sand mixtures containing 6% of a 3.14 mol ratio sodium silicate at 700°C.

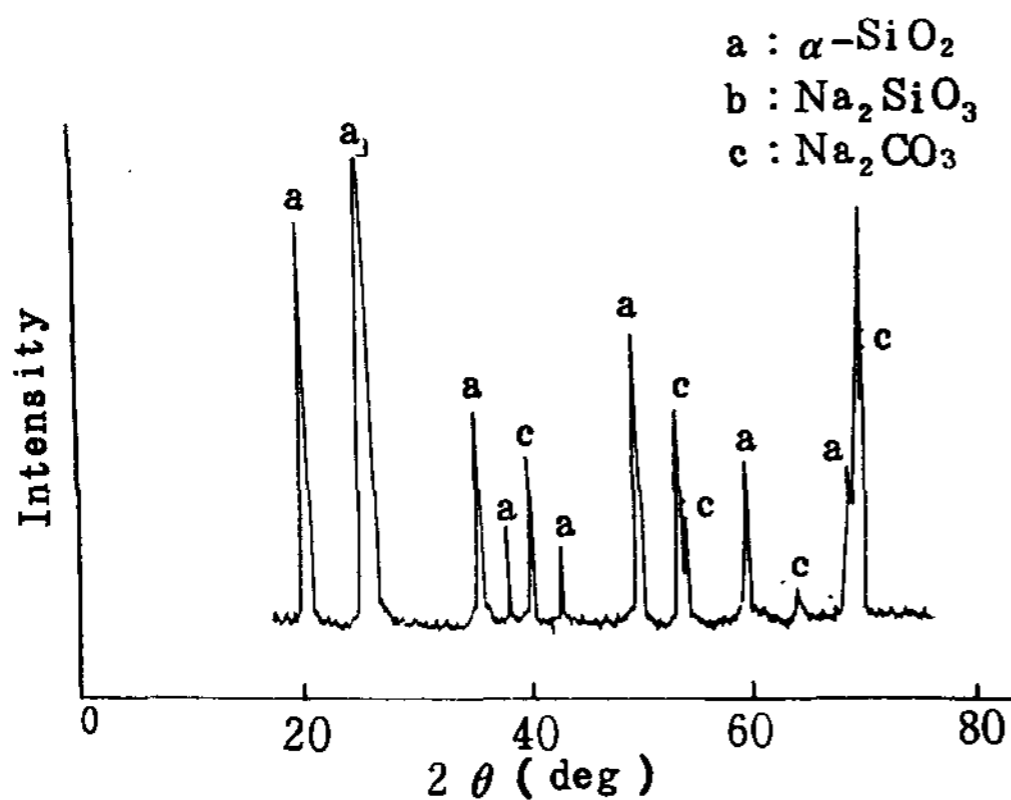


Fig.9 X-ray diffraction pattern of sand mixtures containing 6% of a 3.14 mol ratio sodium silicate at 400°C.

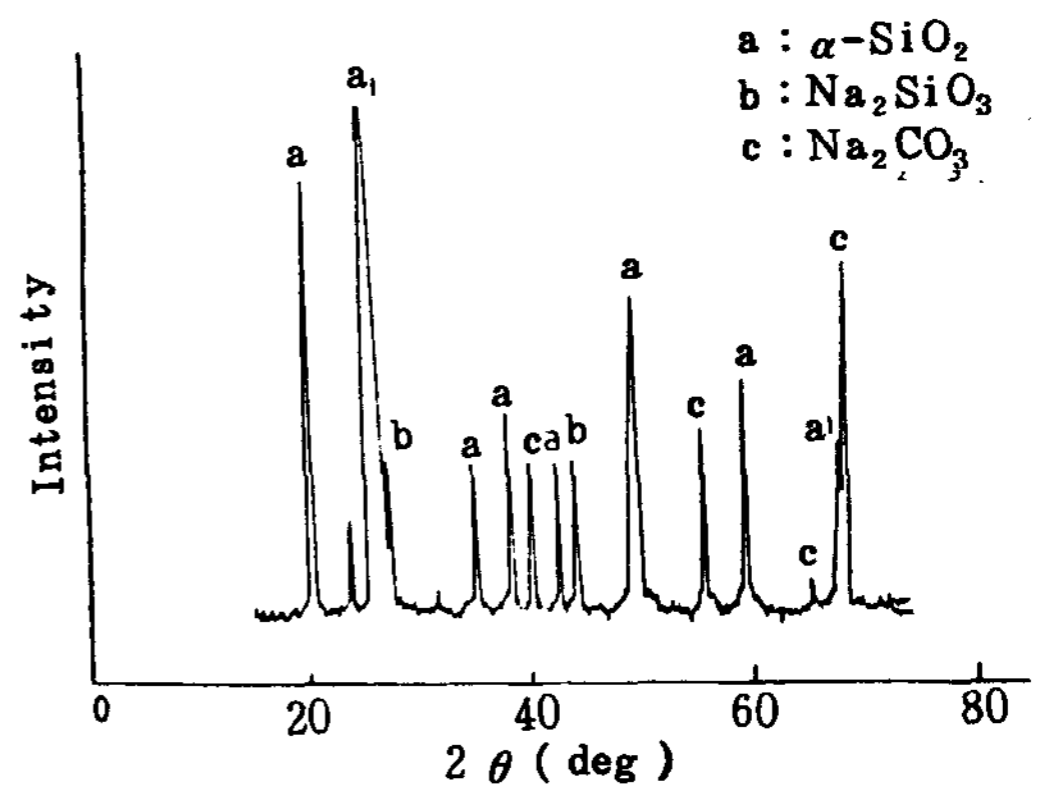


Fig.11 X-ray diffraction pattern of sand mixtures containing 6% of a 3.14 mol ratio sodium silicate at 850°C.

3.3 加熱溫度와 結合狀態

CO₂型砂의 結合狀態를 관찰하기 위하여 SEM (日 本 JEOL社 JSM-35CF)를 이용하였다.

Fig.12는 몰비 3.14인 규산소오다 No.3를 6%配 合하여 成型後 CO₂가스를 吸入하여 만든 試驗片에 대하여 200℃로 加熱, 冷却시켜 관찰한 사진을 Fig.12 (a)에 표시한다. 水分의 증발로 因하여 규산소오다는 砂粒子와 砂粒子 사이를 結合하여 粘結力을 발휘하여 높은 強度를 갖게 됨을 알 수 있었다. 또한 Fig. 12 (b)는 600℃로 加熱한 경우로서 氣孔이 粘結劑內에 存在하여 粘結力을 파괴시켜 殘留強度가 낮은 값을 갖 게 되며 이 보다 높은 溫度인 800℃로 加熱한, 즉 Fig.12(c)에서 보인 바와 같이 粘結劑가 용융분해되 어 氣孔의 生成은 없으나 균열이 發生하였음을 볼 수 있다. 따라서 800℃에서는 粘結力이 다소 감소 하였 으나 600℃보다 높은 殘留強度를 나타내는 것으로 추

정한다.

Fig.13는 珪砂에 6%의 규산소오다 No.3과 1% 의 Seacoal를 配合, 成型하여 CO₂가스를 吸入한 CO₂型砂로서 Fig.13(a)는 200℃로 加熱冷却시킨 것으로 Fig.12(a)와 같이 水分이 증발되어 粘結力은 增加하였지만 砂粒子表面 및 粘結劑에 묻혀 있는 Seacoal로 因하여 粘結力의 增加를 억제시켰다.

Fig.13(b)는 600℃로 加熱하므로 粘結劑에 生成 된 氣孔으로 粘結力이 감소되었으며, Fig.13(c)와 같 이 800℃로 加熱한 경우는 Seacoal의 主成分인 炭 素의 分解로 氣孔이 生成되어 粘結力이 감소되어 殘 留強度가 저하된 것으로 사료된다. 따라서 CO₂型砂 에 대한 殘留強度의 감소는 加熱하므로 粘結劑의 용 융분해시 粘結劑內에 氣孔의 生成을 촉진토록 함이 요 구된다.

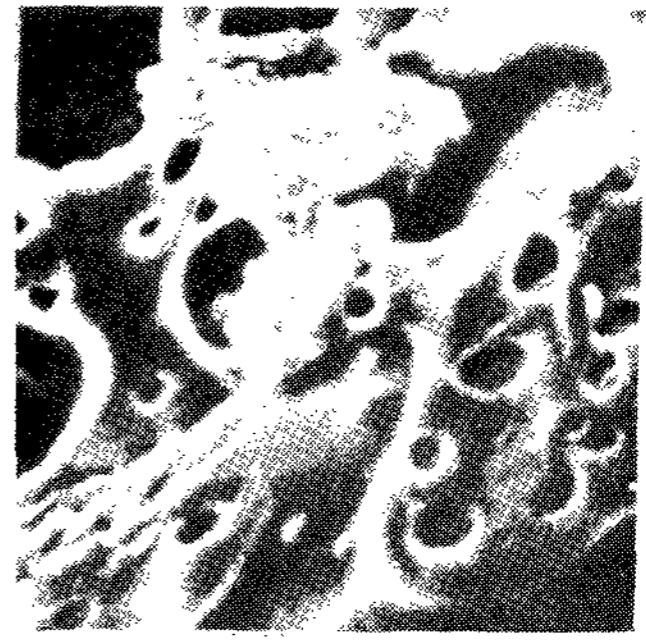
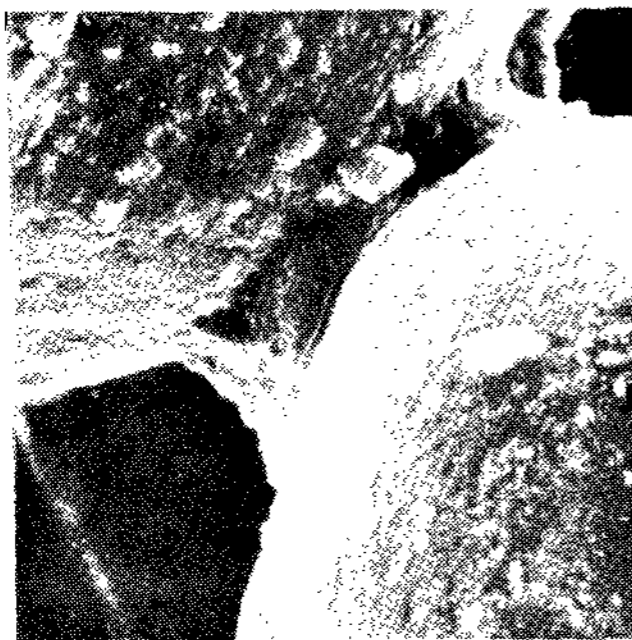


(a) Heated to 200 °C

(b) Heated to 600 °C

(c) Heated to 800 °C

Fig.12. Scanning electron microscope of sand mixtures containing 6% of a 3.14 mol ratio sodium silicate. (x 1500)



(a) Heated to 200 °C

(b) Heated to 600 °C

(c) Heated to 800 °C

Fig.13. Scanning electron microscope of sand mixtures containing 6% of a 3.14 mol ratio sodium silicate with 1% seacoal (x 1500).

4. 結 論

규산소오다를 粘結劑로 한 CO₂鑄型의 崩壞性에 미치는 殘留強度의 特性을 調査하였던 바 다음과 같은 結論을 얻었다.

1) 규산소오다의 使用量이 많을수록 殘留強度는 增加하며 또한 규산소오다의 물비가 높을수록 殘留強度는 低下 하였다.

2) CO₂鑄型의 殘留強度는 200℃부근에서 水分의 증발로 최고값을 가지며, 加熱溫度가 上昇할수록 低下 하나 800℃부근에서는 Silicagel이 규산소오다化로 增加하는 경향을 나타내었다.

3) CO₂鑄型이 加熱됨에 따라 粘結劑內에 氣孔生成으로 粘結力이 감소되어 殘留強度가 低下하며 崩壞 添加는 氣孔生成을 促進시켰다.

參 考 文 獻

1) 日刊工業新聞社：特殊鑄型, p.7(1971)
 2) K. Stringagesh: AFS International Cast Metals Journal, Vol. 4, No. 1 (1979) p. 50.
 3) S. Minowa, M. Yamada: 名古屋 工業技術試驗所 報告, Vol.25, No.12(1976) p. 319.

4) J. Gotheridge: AFS Transactions, Vol. 37 (1979) p.1.
 5) G.F. Kunsmann: AFS Transactions, Vol. 79 (1971) p. 37.
 6) K. Skortsov: Russian Casting Production, Vol. No. (1972) p. 45.
 7) K.H.V.V. Vishnyakov: Russian Casting Production Vol. No. (1976) p. 481.
 8) S. Kesari, V. Panchanathan: Indian Foundry Journal Vol. No. (1977) p. 1.
 9) G.S. Cole, R.M. Niwicki: AFS Transactions Vol. 87 (1979) p. 649.
 10) J. Gotheridge: AFS Transactions, Vol. 87 (1979) p. 670.
 11) K.J. Retty: The British Foundryman, Vol. XIV No. 12 (1971), p. 456.
 12) H.W. Dietert: AFS Transactions, Vol. 83 (1975) p. 233.
 13) Dical 技術協會 會報 : No. 35 (1975).
 14) F.W. Nield, D. Epstein: 24th International Foundry Congress, Vol. 2 (1957) p. 445.
 15) 日本鑄物協會：鑄物便覽(1961), p. 1165.
 16) Corona Publishing Co.: 水かラス, p. 22 (1969)



AFS Technical Publication For Sale		
(2)		
	Non Member	AFS Member
Energy & the Foundry	\$ 24.00	\$ 12.00
The Application of Additives to Clay Bonded Sand Systems ...	\$ 30.00	\$ 15.00
Chemical Binders in Foundries	\$ 36.00	\$ 36.00
Core and Mold Process Control	\$ 30.00	\$ 15.00
Foundry Core Practice	\$ 24.00	\$ 12.00
Furan-Resin Airset Sands	\$ 22.00	\$ 11.00
Guide to Sand Additives	\$ 30.00	\$ 15.00