

論 文

규산소오다계 자경성주형의 붕괴성에 미치는 L.D 전로 슬래그 경화제의 영향

최준오 · 박성택 · 한윤성 · 최창옥[†]

Effect of L.D Converter Slag Hardener on the Collapsibility of Sand Molds Using Sodium Silicate Binder

JunOh Choi, SungTaik Park, YunSung Han and ChangOck Choi[†]

Abstract

The collapsibility of sodium silicate-bonded sands mixed with the L.D converter slag powder to form a hardener were investigated. Five to six percent sodium silicate on the basis of silica sand and 30-40% L.D converter slag powder on the basis of sodium silicate, were mixed and the compressive strength, surface stability index(SSI), bench time, retained strength of the standard sand specimens were measured. The properties were similar to those of general inorganic bonded self-setting molds. The compressive strength and surface stability index were increased and the retained strength and bench time were decreased with increased amount of the L.D converter slag powder. The retained strength of sodium silicate-bonded self-setting molds with the L.D converter slag powder were decreased than CO₂ sand molds. The collapsibility of sodium silicate-bonded self-setting molds with the L.D converter slag powder were superior in comparison with CO₂ sand molds. The L.D converter slag powder could be used as hardener and collapse agent for the sodium silicate-bonded self-setting molds.

(Received July 14, 2003)

Key words: L.D convert slag hardener, Sodium silicate bonded self-setting mold, CO₂ sand mold, Collapsibility.

1. 서 론

금속 가공기술로서 주조기술에 있어서 주형의 제조는 기원전 3~4세기경 부터 시작 되었으나 근대적 주형 조형법의 역사는 그리 오래 되지는 않았다[1].

과학기술의 발달에 따라 주형의 제조기술도 개발되어 건조형에서 자경성주형으로 발전 되면서 이에 대한 많은 연구 개발이 이루어지고 있다. 자경성주형[2]은 사용하는 점결제의 종류에 의하여 무기자경성주형과 유기자경성주형으로 분류되며 무기자경성 주형은 주로 규산소오다를 점결제로 사용 하고 있다. 유기점결제의 개발에 의하여 많은 종류의 주형이 사용되고 있으나 탄소함유량이 낮은 주강품의 경우는 용융금속 주입시 주형점결제의 열분해에 의하여 발생되는 가스로 인하여 주물 불량이 발생되므로 규산소오다를 점결제로 하는

CO₂ 주형을 사용하고 있다[3]. CO₂ 주형은 조형후 CO₂ 가스를 취입하므로 조형 공수를 많이 필요로 하며 또한 CO₂ 가스의 환경 및 가격 문제로 주형제조비가 높게 된다. CO₂ 주형은 붕괴성 불량으로 인하여 탈사에 많은 공수가 소요되는등 여러 가지 문제점이 제기되고 있다.

따라서 이를 개선 하기위하여 경화제 개발에 의한 규산소오다계 자경성주형으로 대체 하고자 L.D전로 슬래그 분말을 경화제로 하는 자경성 주형 제조법을 개발 중에 있다[4]. 본 연구에서는 규산소오다를 점결제로 하는 자경성주형에 있어서 경화제로 사용하는 L.D 전로 슬래그 분말이 주형의 붕괴성에 미치는 영향을 조사 하고자 주형의 잔류강도 변화를 CO₂ 주형과 비교 검토하였다.

2. 실험 방법

2.1 사용재료

본 실험에 사용한 규사는 일반적으로 주물공장에서 사용하는 주물사로서, 화학성분 및 입도분포는 Table 1과 Table 2에 표시 한바와 같이 SiO_2 90% 정도로서 AFS GFN 41.7이며 사입자 형상은 준각형을 나타내었다.

점결제로 사용한 규산소오다는 주물공장에서 CO_2 주형용으로 사용하는 규산소오다(KSM 1415 2호)이며 화학성분은 Table 3에 표시하였다. 경화제로 사용한 LD 전로슬래그 분말은 LD전로 제강과정에서 발생하는 슬래그를 수집하여 분말로 제조 하였으며 화학성분은 Table 4와 같이 CaO 45.8%로서 CaO/ SiO_2 비 3.52로 조사되었다. 입도분포는 Table 5와 같이 200 mesh 이하 70% 이상으로 분쇄 하였으며 이들 분쇄한 슬래그 분말의 형상은 Fig. 1과 같으며 X-ray 분석 결과 광물조성은 Fig. 2와 같이 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 및 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 로 구성 되어있었다[5]. 또한 Fig. 3과 같이 EPMA분석을 통하여 정성분석하였으며 주요성분에 대하여 Fig. 4 및 5와 같이 면분석을 하였다. 따라서 LD전로 슬래

그 분말은 Ca, Si, Fe, Mg, Mn, Al, Ti, P, S 등의 성분으로 구성되어 있었다.

2.2 실험 방법

주물사 배합 방법은 규사 100% 중량비를 기준으로 하여 점결제인 규산소오다를 5~6%로 하고, 경화제인 LD전로 슬래그 분말의 배합량은 점결제에 대하여 각각 30~40%로 하여 1회 규사의 배합량은 5 kg으로 하였다.

Horbat Mixer에 규사 및 LD전로 슬래그 분말을 첨가하여 2분간 건식혼련 후 규산소오다를 첨가하여 1분간 습식혼련하는 방법으로 하였다. 배합된 주물사는 Sand Rammer로 표준시험편(50 mmΦ × 50 mm h)을 성형·제작하였다.

제작한 표준 시험편으로 Table 6과 같이 방치압축강도, 표면안정도, 가사시간 및 잔류강도를 측정하였다[6].

3. 실험결과 및 고찰

3.1 방치시간에 의한 압축강도 변화

건조규사 100%에 경화제인 LD 전로 슬래그 분말

Table 1. Chemical composition of silica sand

Components	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Ig loss
Weight (%)	89.2	6.62	1.22	0.34	0.72	0.01

Table 2. Grain distribution of silica sand

Mesh No	6	12	20	30	40	50	70	100	140	200	270	PAN	AFS GFN
Weight (%)	-	-	-	3.3	20.8	46.2	23.3	5.4	0.7	0.3	-	-	41.7

Table 3. Chemical composition of sodium silicate

Components	SiO_2	Na_2O	Be'	Mol ratio	Special Gravity
Weight (%)	32.76	12.43	49.2	2.96	1.40

Table 4. Chemical composition of LD converter slag powder

Components	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	TiO_2	MnO	P_2O_5	CaO/ SiO_2
Weight (%)	13.03	6.64	27.11	45.83	3.71	0.01	0.14	0.73	1.22	1.59	3.52

Table 5. Grain distribution of LD converter slag powder

Mesh No	6	12	30	40	50	70	100	140	200	270	PAN	AFS GFN
Weight (%)	-	-	-	-	1.0	2.7	4.9	7.9	13.1	29.9	40.5	200.6

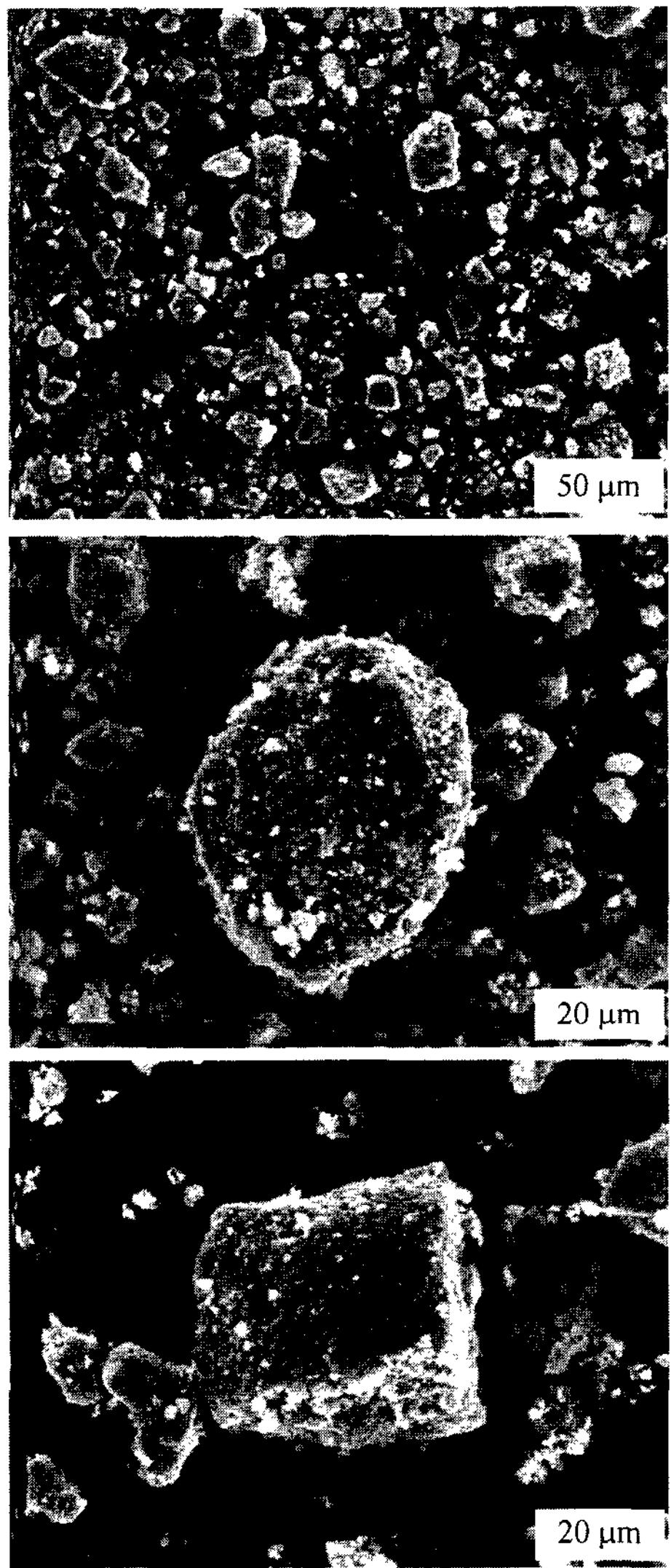


Fig. 1. SEM micrographs of L.D converter slag powder

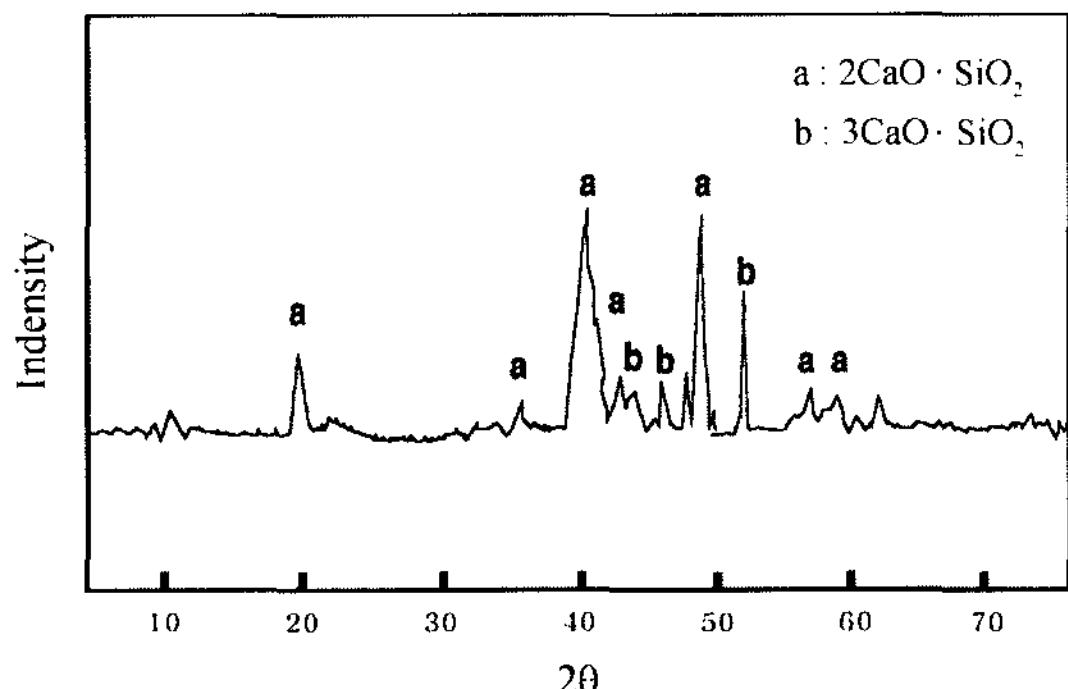
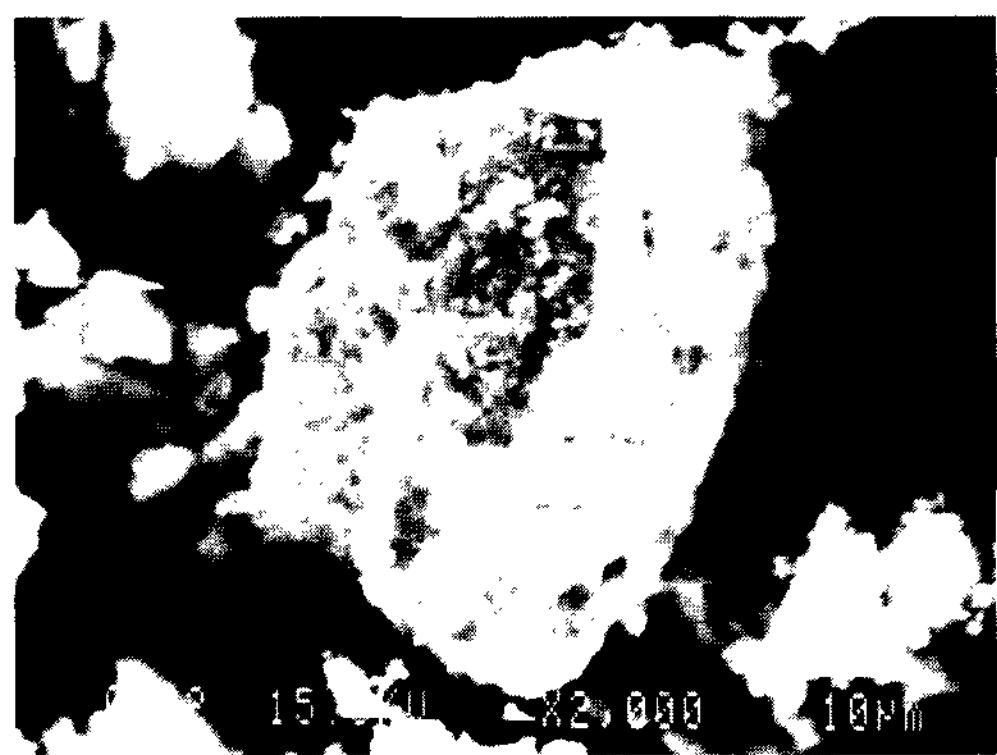


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of L.D converter slag powder.



Fig. 3. EPMA qualitative analysis of L.D converter slag powder



L.D Converter slag powder

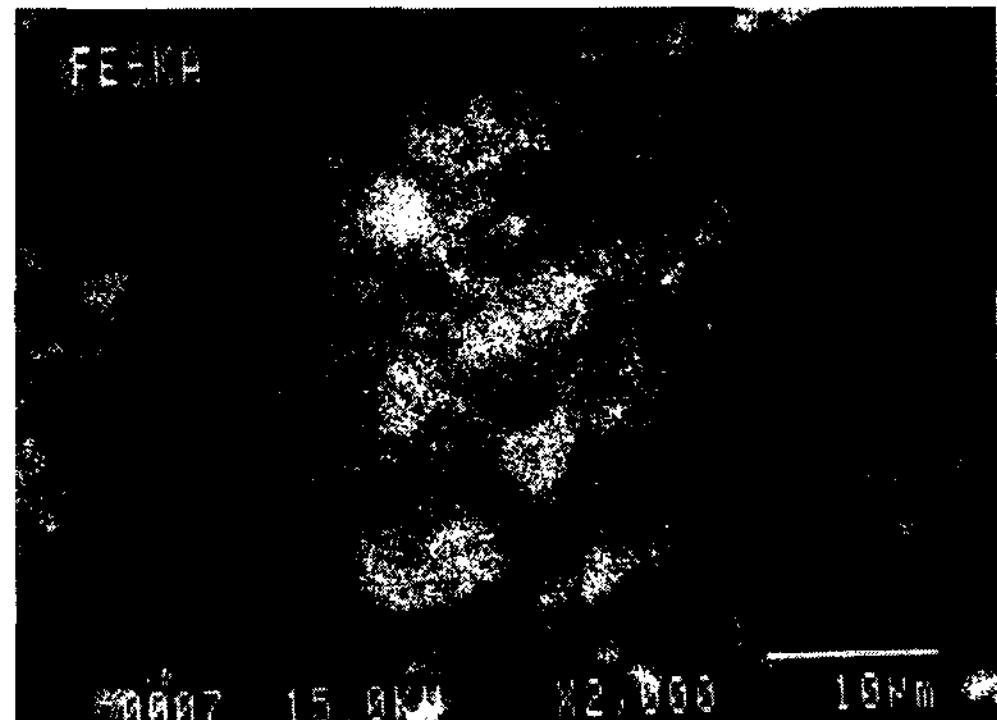
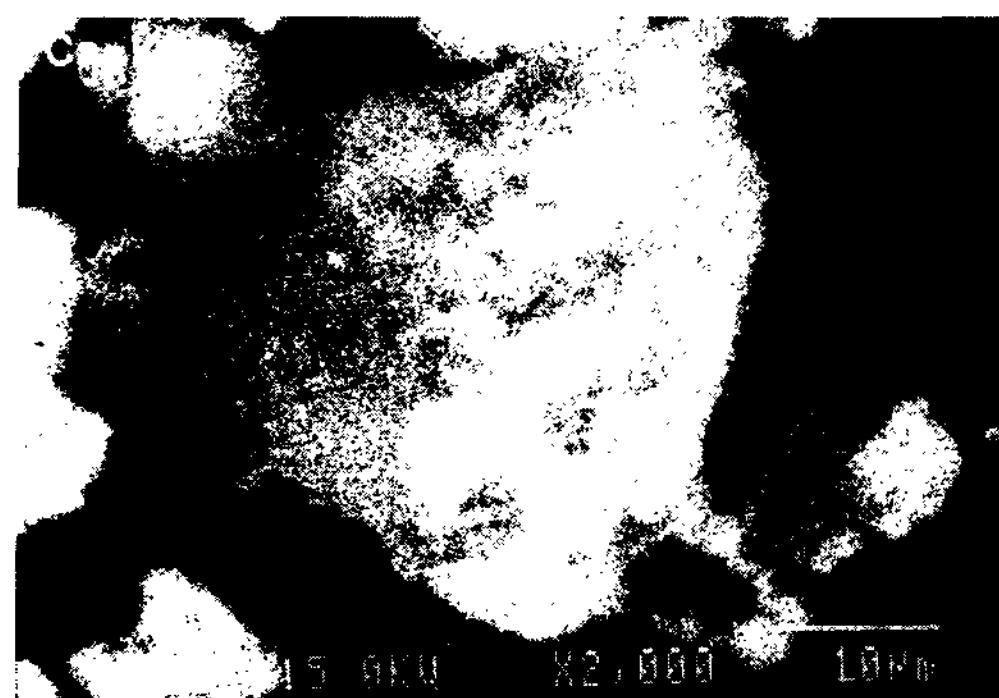


Fig. 4. EPMA area analysis of L.D converter slag powder

을 사용하는 규산소오다량에 대하여 각각 30% 및 40%를 배합하고 점결제인 규산소오다를 각각 5%와 6% 첨가 혼련한 후 표준시험편을 성형하여 실온 (실



Ca dot map



Si dot map

Fig. 5. EPMA area analysis of L.D converter slag powder.

Table 6. Summary of sand testing methods

Item	Remarks												
Compressive Strength	Universal Sand Strength Machine Setting time : 0.5, 1, 2, 3, 5, 10, 20, 24hr												
Surface Stability Index (SSI)	Ro-Tap Sieve Shaker, 6mesh, 3min Setting time : 0.5, 1, 2, 3, 5, 10, 20, 24hr												
Bench Time	0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 120 min after milling Setting time : 24hr, Comp, Str.												
Retained Strength	Heating temp. and time <table border="1"> <tr> <td>°C</td> <td>100</td> <td>300</td> <td>500</td> <td>700</td> <td>900</td> </tr> <tr> <td>min</td> <td>60</td> <td>45</td> <td>30</td> <td>25</td> <td>15</td> </tr> </table> Setting time : 24hr, Comp, Str.	°C	100	300	500	700	900	min	60	45	30	25	15
°C	100	300	500	700	900								
min	60	45	30	25	15								

온: 20°C~23°C, 습도: 42%~62%)에서 24시간 동안 방치하면서 소정시간 압축강도를 측정하였다.

규산소오다 및 경화제의 첨가량에 의한 방치압축강도 변화를 Fig. 6과 7에 나타내었다. Fig. 6은 규산소오다의 첨가량이 5%일 때 L.D 전로 슬래그분말을 각각 30% 및 40% 첨가하였다. 방치시간에 따라 압축강도는 증가하며 사용하는 슬래그분말량이 많으면 압축

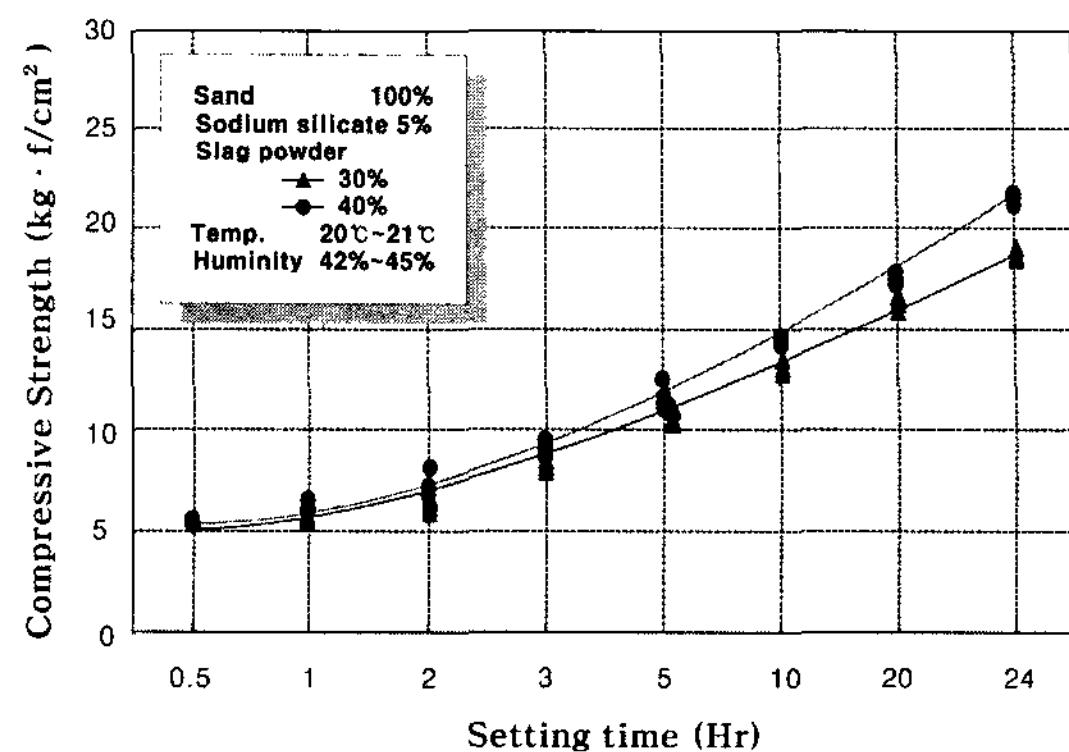


Fig. 6. Effect of setting time on compressive strength.

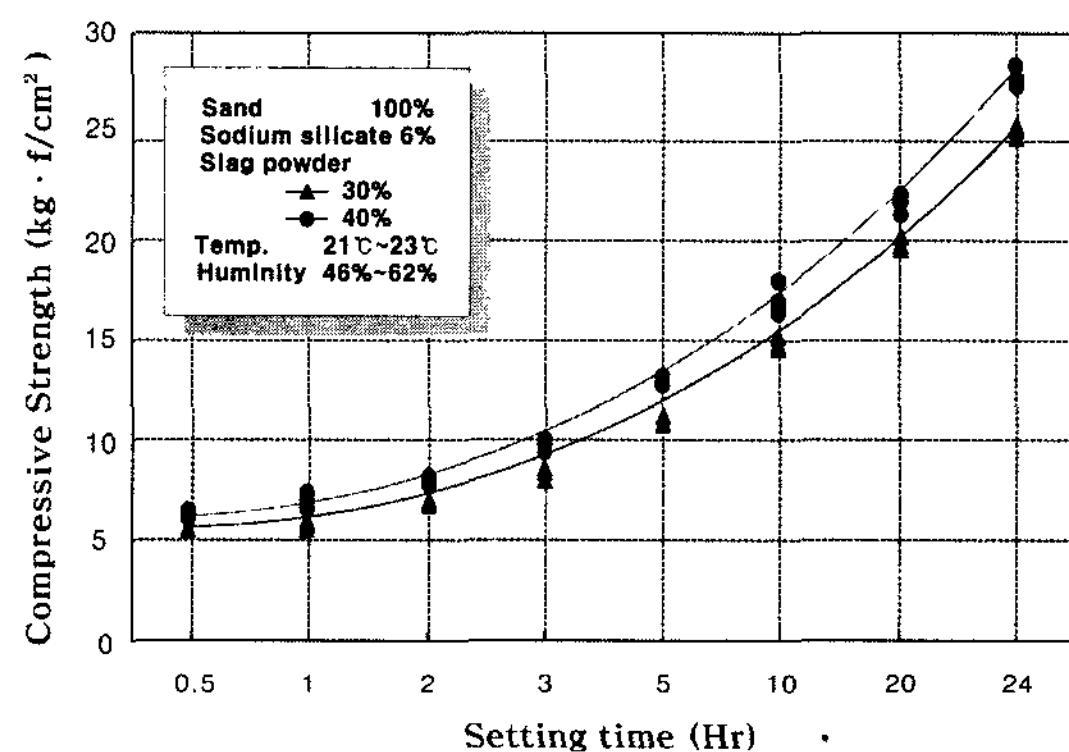


Fig. 7. Effect of setting time on compressive strength.

강도는 증가하는 것을 알 수 있었다. Fig. 7은 규산소오다의 첨가량이 6%일 때 L.D 전로 슬래그 분말의 첨가량이 각각 30%와 40%인 경우로 Fig. 6과 같은 경향을 보이고 있었다. Fig. 6 및 Fig. 7에 나타낸 바와 같이 방치시간에 따라 규산소오다나 L.D 전로 슬래그분말의 첨가량이 많을수록 방치압축강도는 증가함을 알 수 있었다. 한편 규산소오다 첨가량이 많아짐에 따라 높은 점결력을 갖게되므로 압축강도는 증가하는 것으로 목표로 하는 압축강도를 규산소오다와 L.D전로 슬래그 분말의 첨가량에 의하여 얻을 수 있을 것으로 기대되었다. L.D전로 슬래그 분말의 첨가량이 많으면 압축강도가 증가함은 경화제인 규산칼슘광물의 수화반응이 활발히 진행되어 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{CaO}(\text{OH})_2$ 가 많이 생성되기 때문인 것으로 사료되었다[4].

3.2 방치시간에 의한 표면안정도 변화

성형한 표준시험편의 방치시간에 의한 표면안정도

(SSI) 변화를 Fig. 8과 9에 나타내었다.

Fig. 8은 규사 100%에 점결제인 규산소오다 5%와 경화제인 L.D 전로 슬래그 분말을 각각 30% 및 40%로 배합한 경우의 방치 시간에 의한 표면안정도의 변화를 나타내었다. 성형후 1시간 까지는 방치시간에 따라 표면안정도는 증가하나 1시간 이상 경과하면 표면안정도는 90% 이상으로 약간 증가하나 둔화한 상태를 나타내며 사용하는 경화제량이 많으면 표면안정도는 다소 높은 값을 나타내었다. Fig. 9는 규산소오다 6%일 때 경화제인 L.D전로 슬래그 분말을 각각 30% 및 40% 배합한 경우로서 Fig. 8과 같이 성형후 1시간 이상 경과하면 표면안정도는 90% 이상으로서 방치 시간에 의하여 약간 증가하나 둔화한 상태를 나타내었다. 또한 경화제량이 많으면 다소 높은 값을 나타내었다. Fig. 8과 9에 나타낸 바와 같이 사용하는 규산소오다의 량이 많으면 표면안정도는 다소 높은 값을 나타내었다. 따라서 성형후 방치시간이 1시간 이상 경과

하면 표면안정도는 90% 이상을 얻을수 있어 자경성주형으로서 경화 특성[1]을 나타내므로 주형으로서 사용이 가능한 것으로 사료되었다.

3.3 가사시간에 의한 압축강도 변화

배합사의 가사시간을 검토하기 위하여 건조규사 100%에 규산소오다 배합비를 각각 5%와 6%로 하고 이에 대하여 경화제로서 L.D 전로 슬래그분말을 각각 30% 및 40%를 배합하였다. 배합한 주물사를 실내(온도: 20°C~22°C, 습도: 42%~62%)에 보관하면서 소정 시간에 따라 표준시험편을 성형하여 24시간 방치한 후 압축강도를 측정하였다. Fig. 10과 11은 사용하는 점결제의 량에 의하여 경화제인 L.D 전로 슬래그분말의 첨가량에 따른 압축강도의 변화를 나타내었다. 주물사 혼련후 배합사의 보관 시간이 길어질수록 압축강도는 감소하며 사용하는 점결제의 량이 적을수록 압축강도는 감소함을 나타내었다. 한편 사용하는 경화제의 량

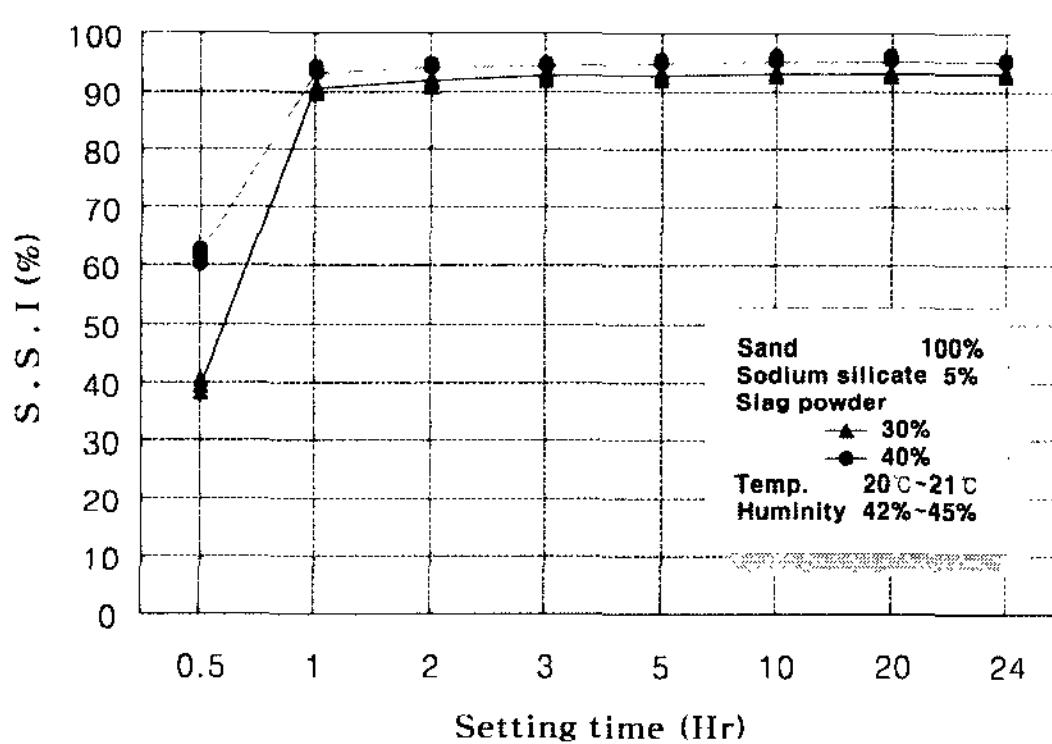


Fig. 8. Effect of setting time on surface stability index (SSI).

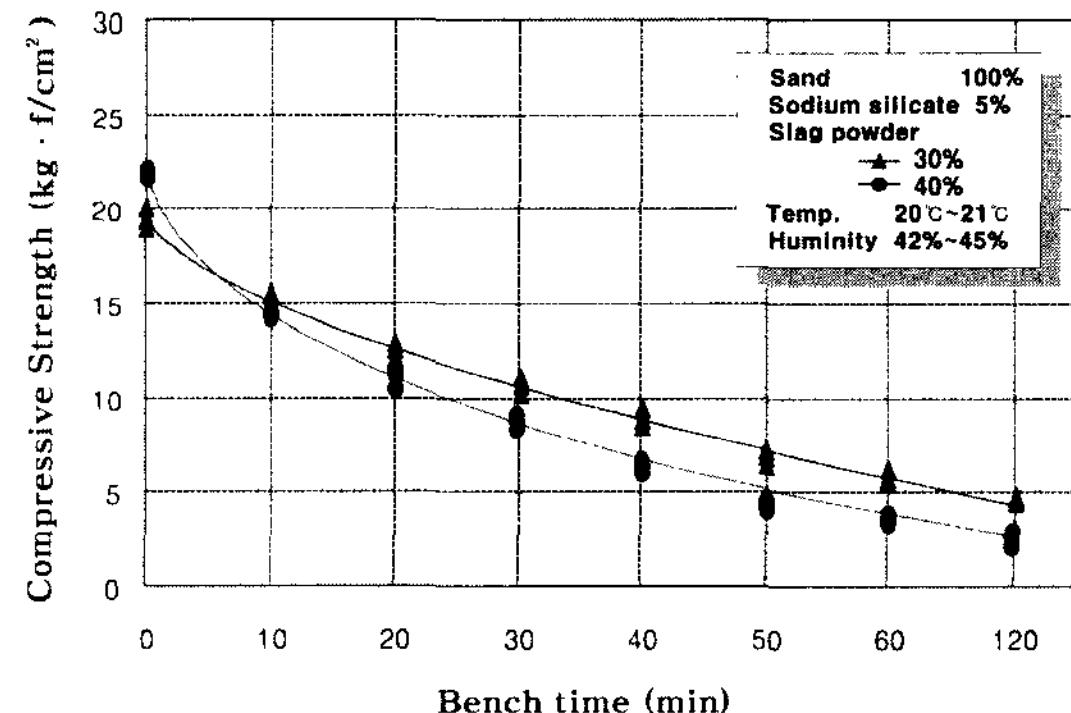


Fig. 10. Effect of bench time on compressive strength.

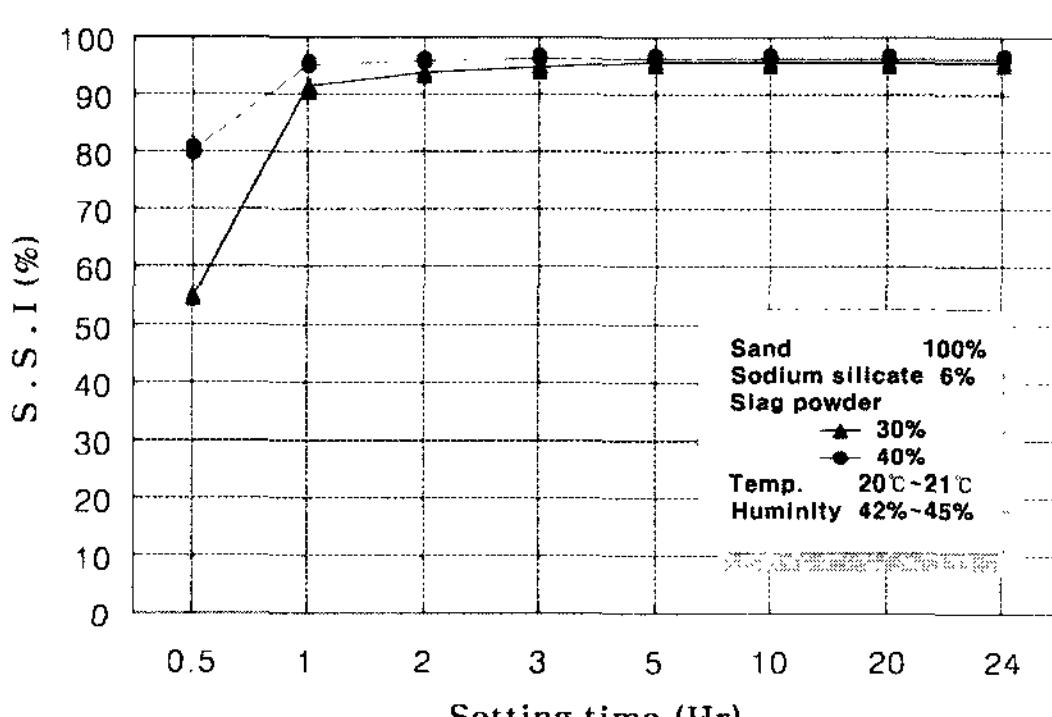


Fig. 9. Effect of setting time on surface stability index (SSI).

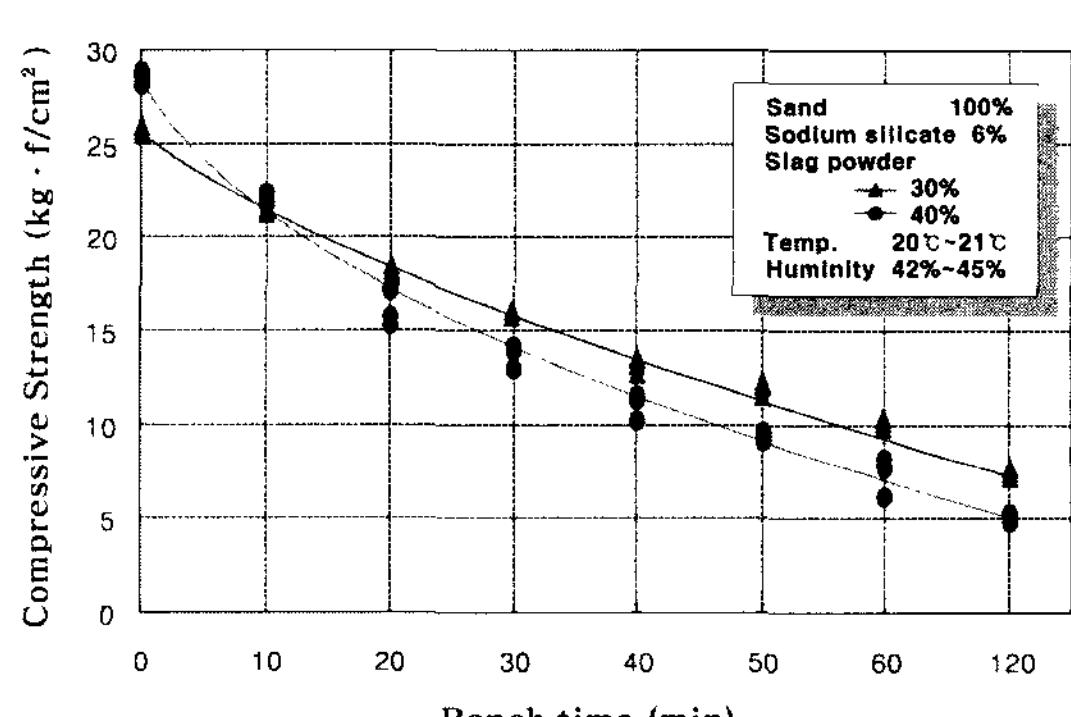


Fig. 11. Effect of bench time on compressive strength.

이 많으면 압축강도는 더욱 감소함을 나타내었다. 이는 배합사를 보관하는 동안 점결제의 화학적 경화 반응이 일어나고 있는 것으로 추정되었다. 따라서 사용하는 점결제의 량이 5% 일때는 배합사의 보관시간 30분 까지는 압축강도를 $10 \text{ kg} \cdot \text{f/cm}^2$ 이상 유지할수 있으므로 이시간 까지는 주물사로서 사용이 가능한 시간으로 사료되었다. 또한 규산소오다의 사용량이 6% 일 때는 배합사 보관 시간이 50분 까지는 압축강도가 $10 \text{ kg} \cdot \text{f/cm}^2$ 이상 이므로 주물사로서 사용이 가능한 것으로 판단되었다[2]. 따라서 사용하는 규산소오다 및 경화제량에 따라서 가사시간의 조정이 가능하며 또한 가사시간은 기온변화에 의하여 크게 영향을 받고 있으므로 사용하는 규산소오다 품질과 사용량을 기온에 따라 선택할 필요가 있을것으로 사료되었다.

3.4 가열온도에 의한 잔류강도 변화

주형에 용융금속 주입후 소성온도에 의한 주형의 붕괴성을 검토하기 위하여 규사 100%에 점결제인 규산소오다를 각각 5%와 6%로 하고 여기에 L.D 전로 슬래그분말을 각각 30%와 40%를 배합하였다. 배합사는 표준시험편을 성형후 실온(온도: $20^\circ\text{C} \sim 22^\circ\text{C}$, 습도: $42\% \sim 62\%$)에서 24시간 방치한 후 가열로에서 100, 300, 500, 700 및 900°C 로 각각 소정시간 소성하여 실온에서 냉각후 압축강도를 측정하여 이를 가열온도에 따른 잔류강도로 하였다. Fig. 12와 13에 규산소오다량에 의한 경화제 첨가량에 따른 잔류강도의 변화를 나타내었다.

또한 규산소오다량에 의한 CO_2 주형의 잔류강도 측정 결과도 나타내었다. 가열온도가 상승하면 잔류강도는 감소하며, 규산소오다량이 일정하고 경화제의 량이 많으면 잔류강도는 감소하며, 규산소오다 사용량이 적으면 잔류강도는 감소하는 경향을 나타내었다. 그러나 CO_2 주형은 경화제를 사용한 자경성주형 보다 높은 잔류강도를 나타내었다. 경화제에 의한 자경성주형은 가열 온도가 높으면 잔류강도는 점차 낮아져 700°C 에서 어느 경우든지 가장 낮으나 900°C 에서는 그 값이 다소 증가함을 보여주었다. 그러나 CO_2 주형은 500°C 에서 가장 낮은 값을 나타내었다. 이는 이 온도에서 점결제의 재용해가 일어나므로 강도가 증가하는 것으로 사료 되었다[7]. 따라서 CO_2 주형보다 경화제를 사용하는 자경성주형은 잔류강도가 낮아 붕괴성이 개선 될 수있을 것으로 추정되었다. 일반적으로 상온 방치강도

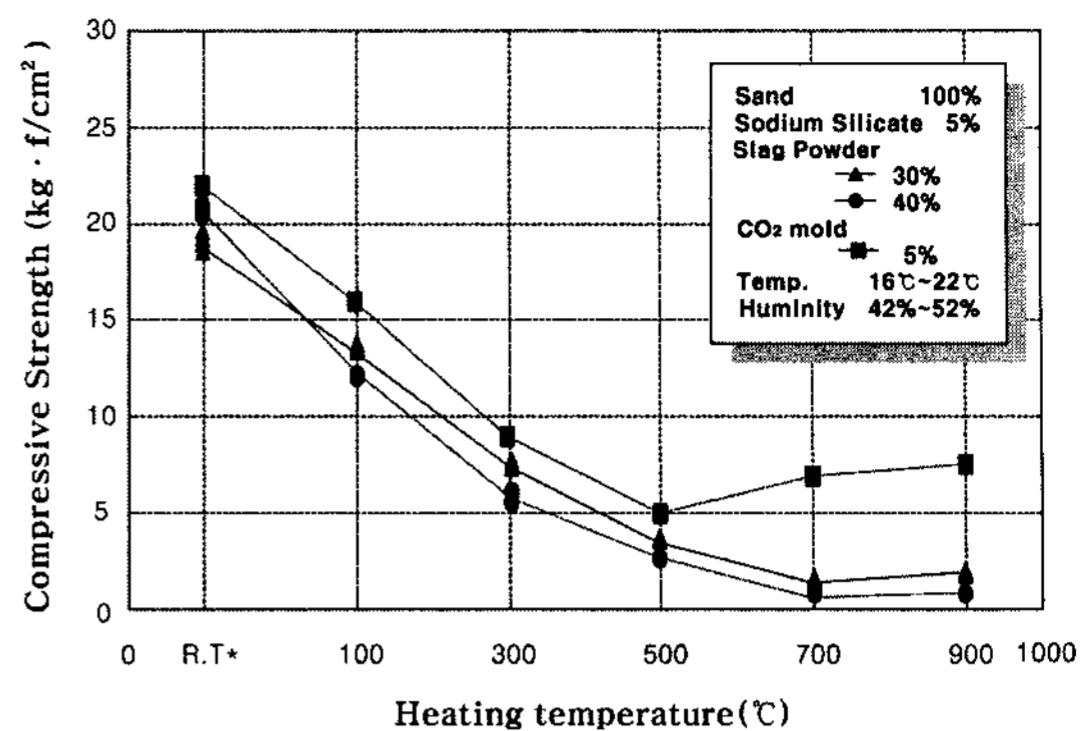


Fig. 12. Effect of heating temperature on retained strength.

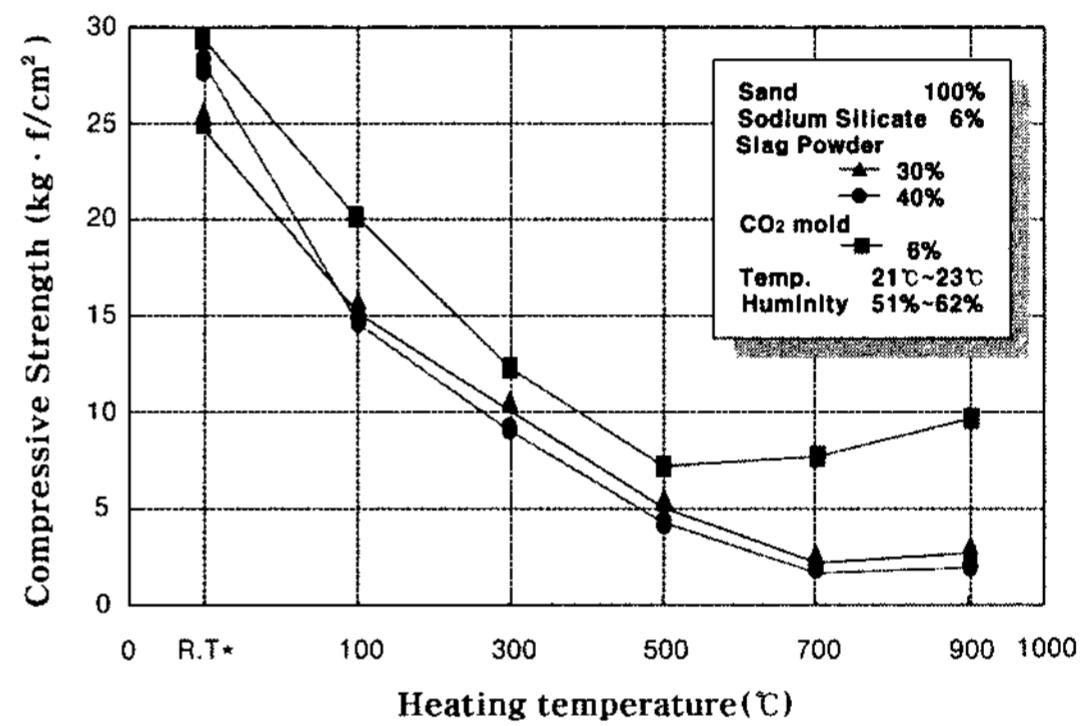


Fig. 13. Effect of heating temperature on retained strength.

가 높으면 잔류강도도 높으므로 잔류강도 즉 붕괴성을 개선하려면 상온 방치강도를 낮게 해야 하므로 조형함에 있어 필요 이상으로 주형의 강도를 증가시킬 필요는 없는 것으로 사료되었다.

3.5 경화제량에 의한 잔류강도 변화

규산소오다계 자경성주형의 붕괴성에 미치는 경화제의 영향에 대하여 조사하고자 표준시험편을 성형하여 24시간 방치후 소정 온도로 가열한 다음 상온까지 냉각한 후 압축강도 즉 잔류강도 측정 결과를 Fig. 14에 나타내었다. 또한 CO_2 주형의 잔류강도 측정 결과도 같이 표시하였다. L.D전로 슬래그에 의한 자경성주형의 가열 온도가 상승하면 잔류강도는 감소하였으며 또한 사용하는 경화제의 량이 많으면 잔류강도는 낮은 값을 나타내었다. CO_2 주형이 L.D전로 슬래그를 경화제로 사용한 자경성주형보다 잔류강도가 높은 값을 나타내고 있으므로 L.D전로 슬래그를 사용한 자경성주형

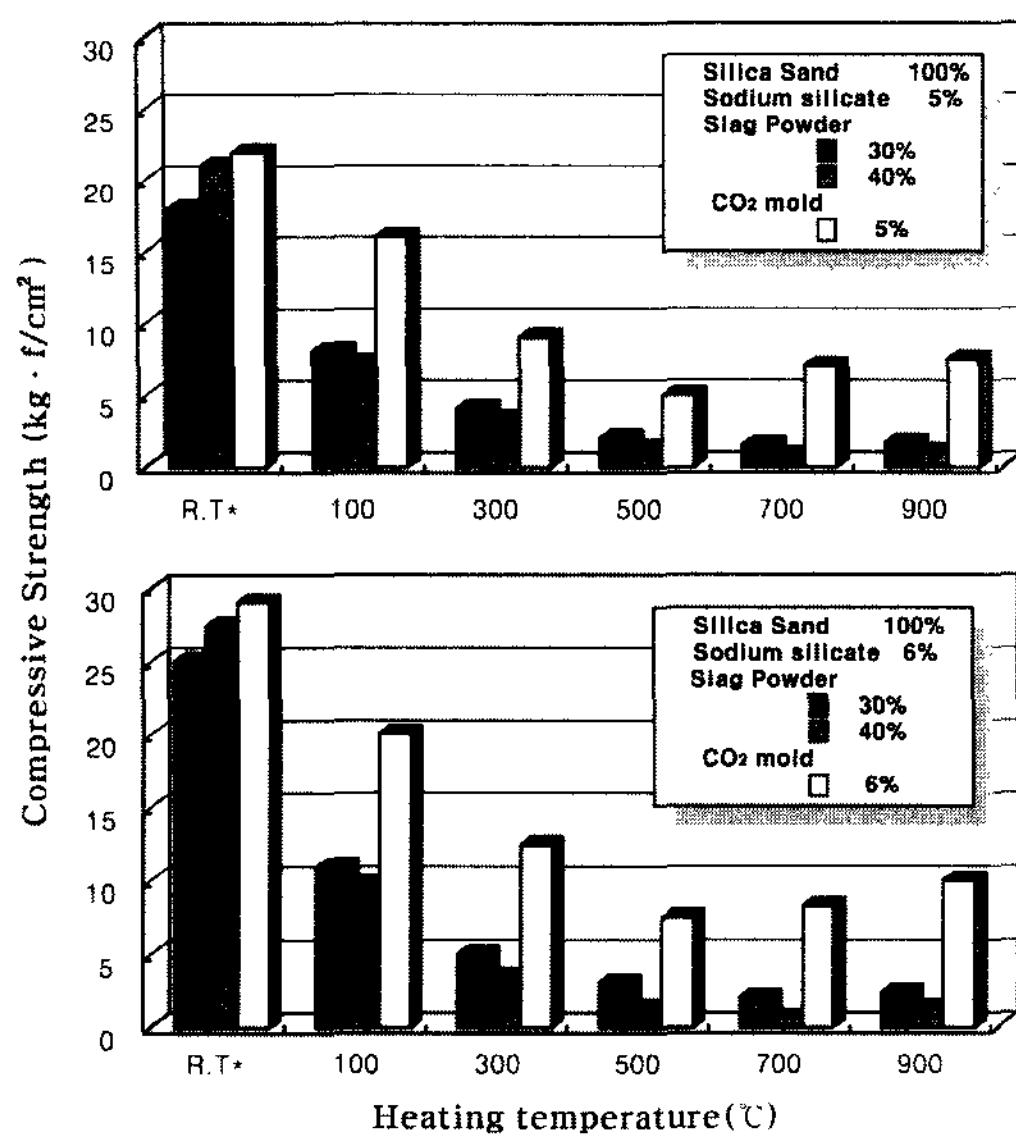


Fig. 14. Effect of heating temperature on retained strength.

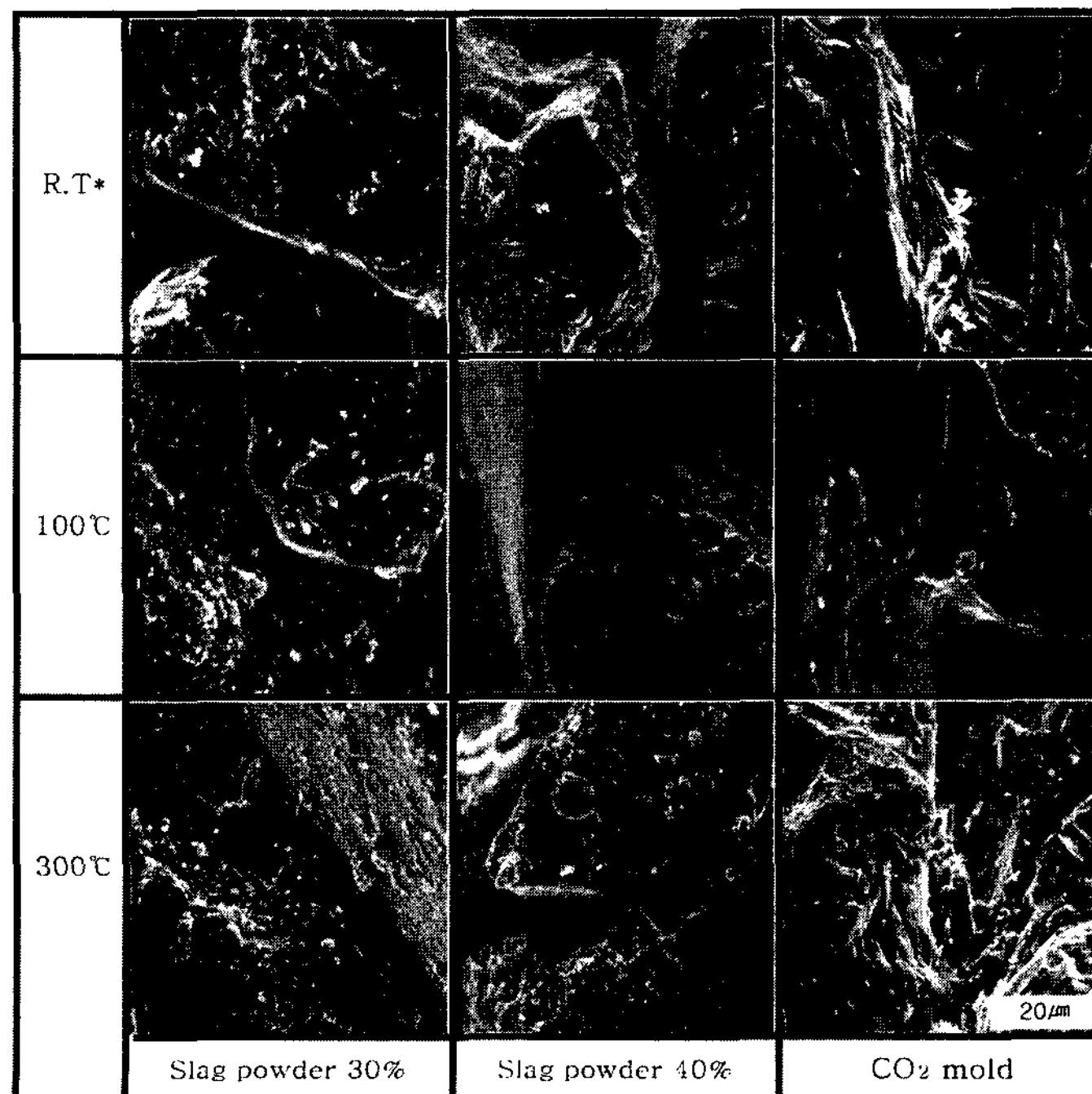
이 붕괴성이 우수 한 것으로 사료되었다. 또한 가열한 배합사의 사입자 표면 SEM 사진을 Fig. 15와 16에 나타내었다. Fig. 15는 규산소오다 5%일 때 경화제인 L.D전로 슬래그를 각각 30% 및 40% 사용한 자경성

주형과 CO₂ 주형의 가열온도에 따른 사입자 표면을 나타내었다.

또한 Fig. 16은 규산소오다 6%일때의 L.D전로 슬래그를 사용한 자경성주형과 CO₂ 주형의 사입자 표면을 나타내었다. 가열온도가 500°C 이상이 되면 점결제인 규산소오다의 재용해가 일어나는 것을 볼수 있으며 가열온도가 증가 할수록 사입자간 균열이 발생되어 잔류 강도가 감소하는 것으로 사료 되었다. 이는 L.D전로 슬래그를 사용하는 자경성 주형이 CO₂ 주형보다 잔류 강도가 낮아 붕괴성이 우수한 것은 슬래그 속에 함유되어 있는 MgO, P₂O₅, TiO₂등이 붕괴제 역할을 하여 가열온도에 의하여 사입자간의 균열을 조장하기 때문인 것으로 사료되었다[8]. 따라서 L.D전로 슬래그 분말은 규산소오다계 자경성주형의 경화제로서 뿐만 아니라 주형의 붕괴성도 우수하여 붕괴제로도 이용가능 하므로 폐기물의 재활용과 자원의 국산화에 기여 할수 있을 것으로 기대된다.

4. 결 론

규산소오다계 자경성주형에 있어서 L.D 전로 슬래그

Fig. 15(a). SEM micrographs of sand mixtures with 5% sodium silicate and 30%, 40% L.D slag powder and CO₂ mold after baking for various temperatures.

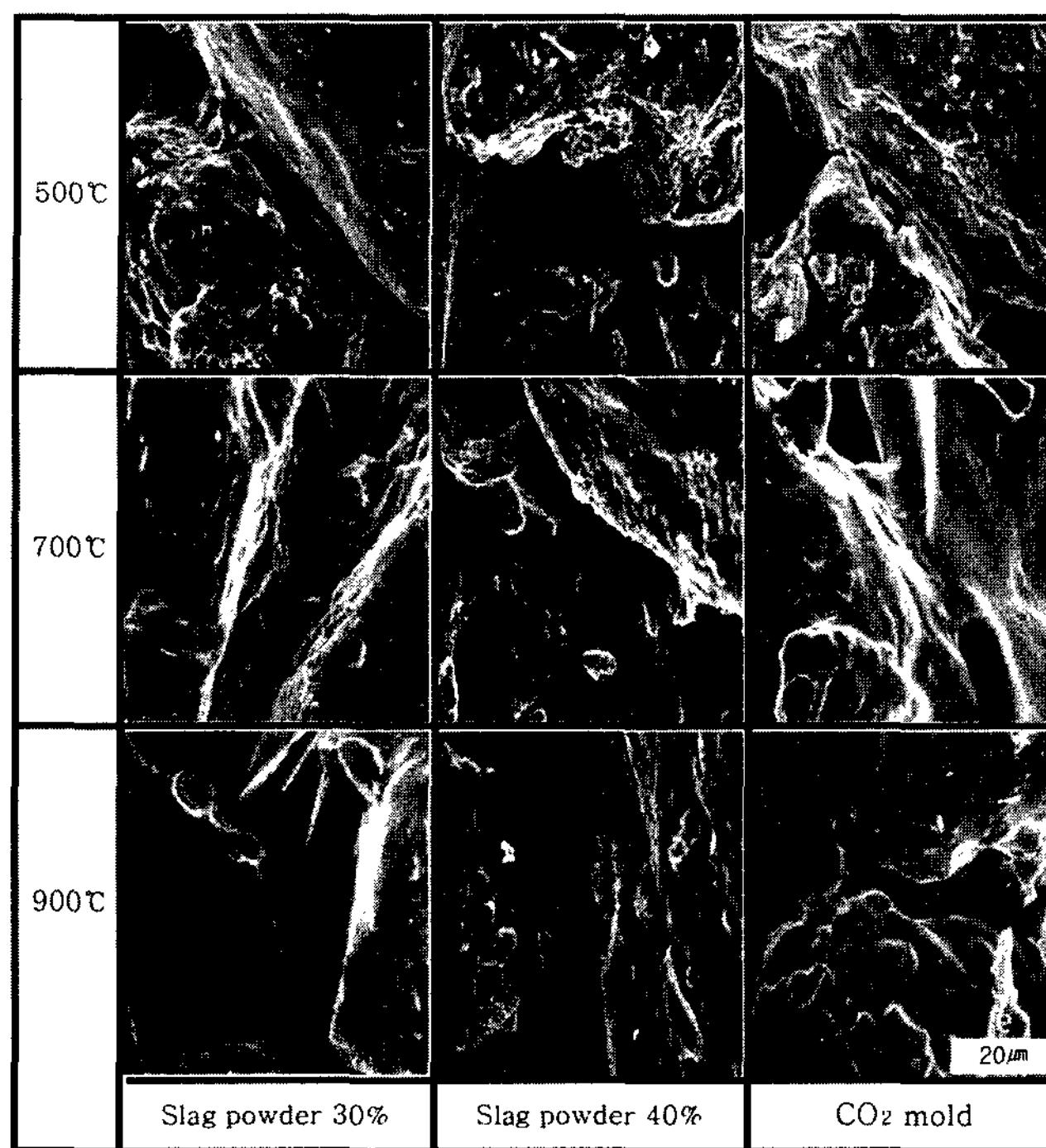


Fig. 15(b). SEM micrographs of sand mixtures with 5% sodium silicate and 30%, 40% L.D slag powder and CO₂ mold after baking for various temperatures

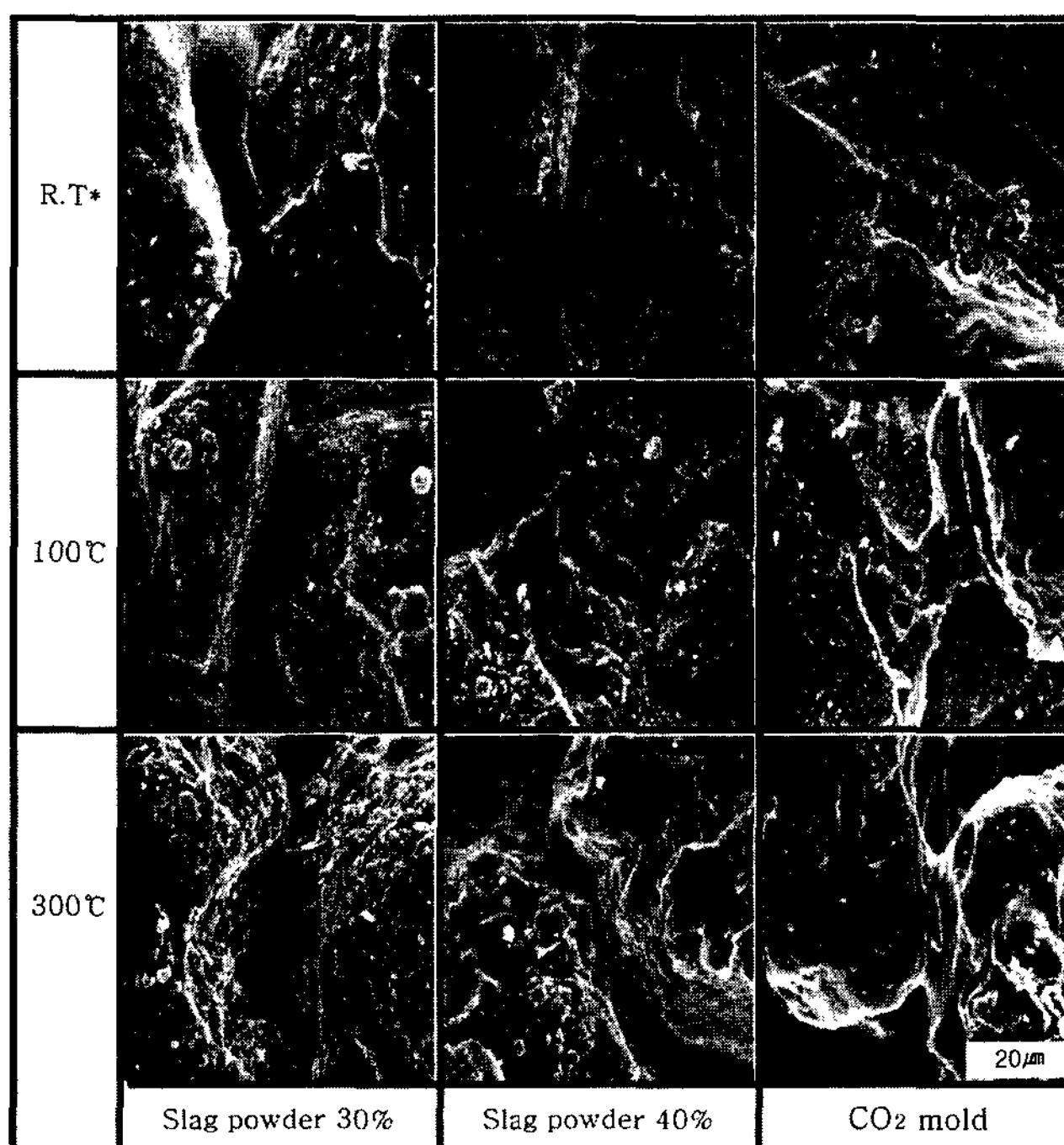


Fig. 16(a). SEM micrographs of sand mixtures with 6% sodium silicate and 30%, 40% L.D slag powder and CO₂ mold after baking for various temperatures.

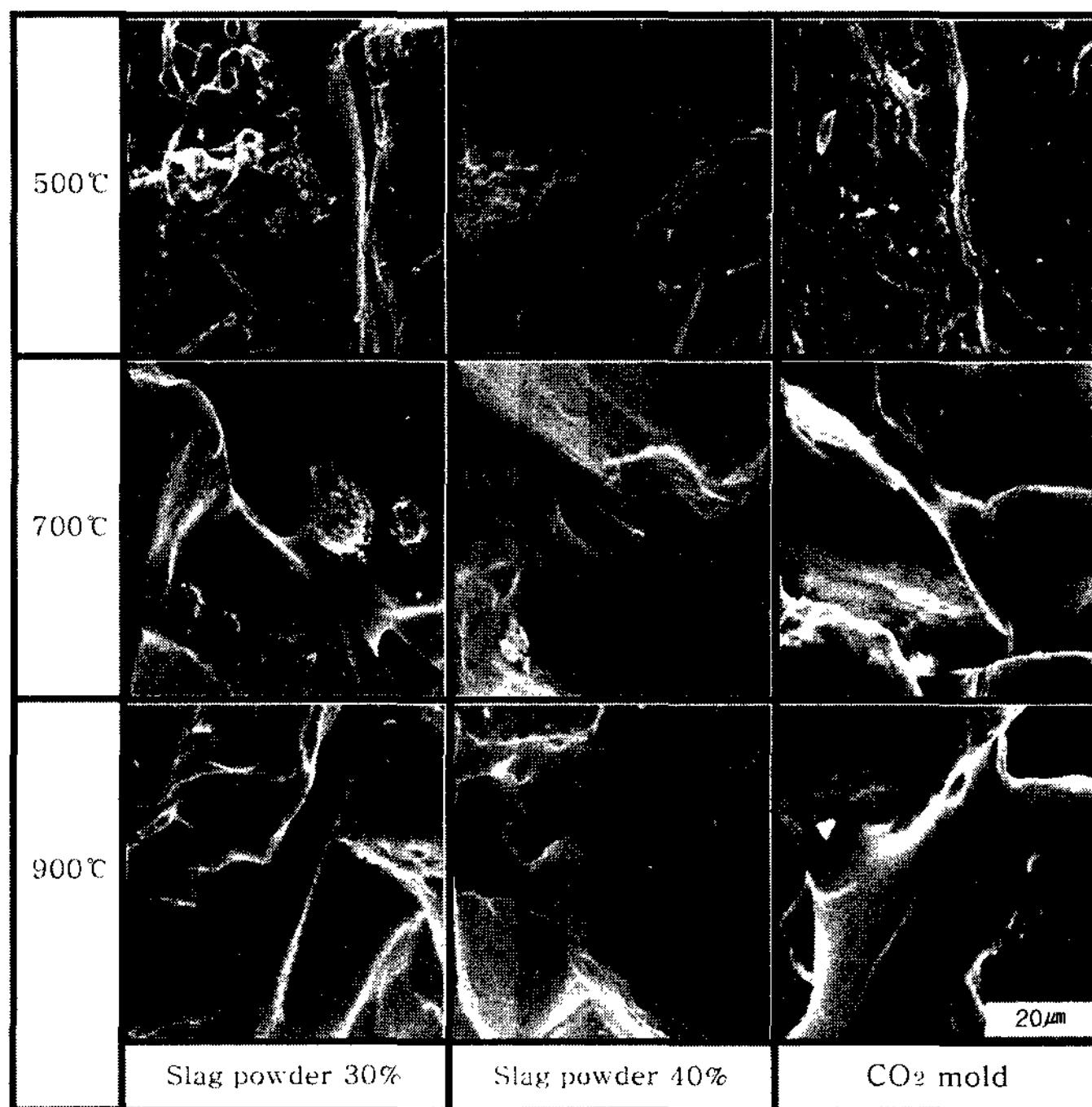


Fig. 16(b). SEM micrographs of sand mixtures with 6% sodium silicate and 30%, 40% L.D slag powder and CO_2 mold after baking for various temperatures.

분말을 경화제로 사용하는 자경성주형의 봉괴성에 미치는 경화제의 영향에 대하여 실험결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 배합사 성형후 방치시간에 따라 방치압축강도는 증가하며 또한 점결제와 경화제의 사용량이 많으면 방치압축강도는 증가하였다.
2. 배합사 성형후 방치시간에 의한 표면안정도는 1시간 이상 경과 하면 90% 이상으로 증가하여 자경성 주형으로서 사용이 가능하였다.
3. 배합사의 가사시간은 배합후 30분 까지는 배합사를 성형하여도 주형으로 사용이 가능하며 점결제량이 많으면 가사시간은 연장되었다.
4. 주형의 가열 소성온도가 상승하면 잔류강도는 감소하며 또한 사용 하는 경화제량이 많으면 잔류강도는 감소 하므로 봉괴성은 우수하였다.
5. L.D전로 슬래그 분말을 경화제로 사용하는 자경성주형은 CO_2 주형 보다 잔류강도가 낮아 주형의 봉괴성이 개선되었다.
6. L.D 전로 슬래그 분말은 규산소오다계 주형의 경화제 및 봉괴제로서 사용 가능하여 폐기물의 재활용에도 기여 할 수 있을 것으로 기대되었다.

참 고 문 헌

- [1] E. Matsumura : J. of the Japan General Foundry Center, "Special Molds", 12(6) (1971) 52-61.
- [2] R. Redpath : The British foundryman, "Properties of Sodium Silicate Bonded Sand Mold with the Hardeners", 71 (1978) 317-326.
- [3] C. O. Choi et al : AFS Transactions, "Properties of Sodium Silicate Bonded Molding Sands with L.D.Converter Slag Powder", 104 (1996) 571-575.
- [4] T. Takayanagi et al : Imono, "Relation Between Compressive Strength and Collapsibility of Dical Self-Hardening Sand Mold Process", 40 (1968) 1-9.
- [5] C. O. Choi : J. of Korean Foundrymen's Society, "Properties of Self-Hardening Sand Mold Using Sodium Silicate Binder and L.D.Converter Slag Hardener", 1 (1981) 2-10.
- [6] K. Abe et al.: Imono, "Properties of Self-Hardening Sand Mold with Polyol Compounds and Cement", 51(1971) 194-199.
- [7] J. of Japan Foundrymen's Society, "Self-Hardening Molding Process", (1967) 147-152.
- [8] T. Makiguchi : Special Mold, "Inorganic Self-Hardening Sand Mold" (1968) 106-118.