

自硬性 鑄型의 高溫性質에 관한 研究

Calcium-Orthosilicate 를 利用한 自硬性 鑄型의 高溫性質에 관하여 [I]

康仁燦 · 韓允熙* · 文寅倬
仁荷大學校 工科大學
(1975年 11月 17日 接受)

A Study on the High Temperature Properties of Self-Hardening Sand Mold.

(High Temperature Properties of Self-Hardening Sand Mold
using Calcium-Orthosilicate Powder) (I)

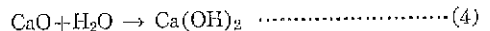
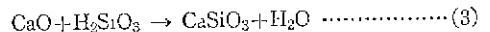
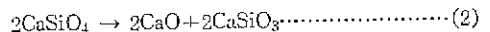
I. C. Kang, U. H. Han*, I. T. Moon.
College of Engineering, Inha University
(Received November 17, 1975)

ABSTRACT

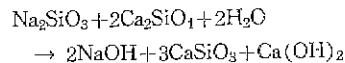
There are many kinds of self-hardening methods for sand mold using sodium silicate. When sodium silicate solution is mixed with calcium-orthosilicate powder hardening reaction occurs, which is based for self-hardening method at high temperature. The high temperature strength and residual strength of mold are related to the mole ratio of sodium silicate and the contents of calcium-orthosilicate powder. The results obtained in this study were as follows:
1) The high temperature strength of mold was maximum at about 600°C, and at higher temperature showed lower value on the contrary.
2) The high temperature strength of mold was increased by increasing the amount of sodium silicate having lower mole ratio and high concentration.
3) The residual strength of mold was reduced by increasing the mole ratio of sodium silicate and increasing the concentration of calcium-orthosilicate.

1. 緒 論

自硬性 鑄型의 硬化劑로 利用되는 珪酸소오다와 珪酸칼슘 鹽을 珪砂에 混合하면 時間이 경과함에 따라서 硬化反應²⁾이 다음과 같이 일어날 것으로 推定된다.



$$(1) + (2) + (3) + (4)$$



그렇지만 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 鹽에 대한 硬化反應 機構 및

*弘益工專
2) 이하 C_2S 라 한다

硬化劑의 化學的 性質 等의 基本的인 課題에 對해서는 明確하게 발표되고 있지는 않지만 대체적으로 시멘트 水 硬性物質의 하나인 C_2S 가 알칼리의 존재에 의한 CaO 의 解離에 따른 硬化¹⁾, $Ca(OH)_2$, $nCaO \cdot SiO_2 \cdot xH_2O$ 生成에 따른 水和反應에 의한 硬化²⁾, C_2S 의 吸水作用에 따른 珪酸소오다의 脫水硬化 및 珪酸 gel 生成에 의한 硬化³⁾ 및 珪酸소오다의 解離珪酸이 C_2S 에서 解離한 $Ca(OH)_2$ 와 結合하여 不溶性 C_2S 을 生成하여 鑄造 硬化 組織을 치밀화하는 化學反應에 의한 硬化⁴⁾等 여러 反應機構에 의하여 硬化가 進行된다고 하지만 鑄物砂의 硬化는 주로 C_2S 의 吸水作用에 따른 珪酸소오다의 脫水硬化³⁾에 의한 것이라 보편적으로 推측하고 있다.

이 性質을 利用한 自硬性 鋸型은 증래의 自硬性 鑄型에 比하여 鑄造 缺陷이 적고 깊이 싸기 때문에 外國에서는 鑄物界에 널리 利用되고 있다.^{5~7)}

本 實驗에서는 國內에서 産出되는 慈恩島砂를 使用하여 自硬性 鑄型의 高溫強度 및 殘留強度에 影響을 미치는 珪酸소오다의 mole 比와 C_2S 의 添加量을 變化시켜 高溫에서의 性狀을 비교 검토하였다.

2. 試料 및 實驗方法

2.1. 試料

本 實驗에 使用한 珪酸소오다의 性狀, 珪砂 및 C_2S 의 化學組成, 粒度分布를 Table 1~5에 표시하였으며 慈恩島砂의 粒形에 대한 현미경 사진을 Fig. 1에 표시한다. 또한 C_2S 의 X線 回折 分析結果는 Fig. 2와 같으며 대부분 γ 型의 C_2S 라 할 수 있겠다.

Table 1. Natural status of sodium silicate.

	mole %		mole ratio	Be'	S-G.
	Na ₂ O	SiO ₂			
1	9.89	34.50	3.49	42.7	1.43
2	11.79	36.40	3.09	48.0	1.46
3	12.13	33.20	2.74	52.0	1.48

Table 2. Sieve analysis of calcium-orthosilicate.

mesh	-48	-70	-100	-140	-200	-270	+pan
%	0.2	0.4	2.5	3.3	20.2	39.4	34.0

Table 3. Chemical composition of calcium-orthosilicate.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	loss
%	29.72	12.18	50.36	6.94	0.80

Table 4. Sieve analysis of JA EUN DO silica sand.

mesh	-48	-70	-100	-140	-200	-270	+pan
%	4.0	30.0	68.4	5.2	0.2	0.1	0.1

Table 5. Chemical composition of JA EUN DO silica sand.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	loss
%	94.0	1.96	3.43	0.22	0.04	0.35

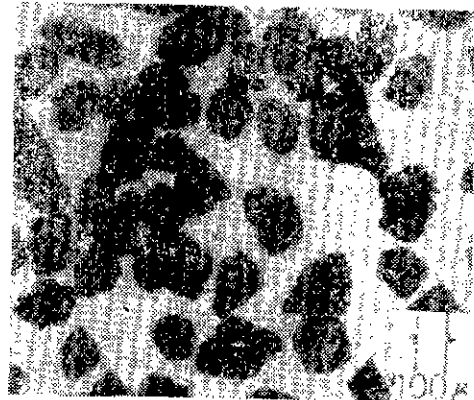


Fig. 1. Photographs of silica sand particles.

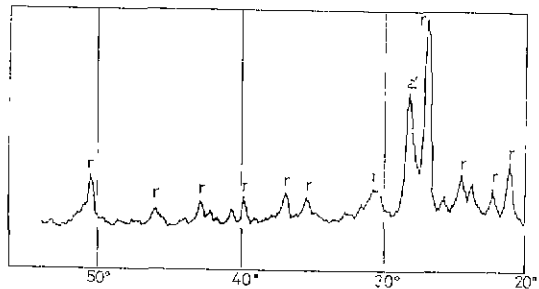


Fig 2. X-ray diffraction patterns for 2CaO-SiO₂.

2.2. 實驗 方法

乾燥한 珪砂(慈恩島 砂) 3kg 씩에 C_2S 粉末을 各各 1, 2, 3, 4% (wt)를 添加하고, 147r.p.m의 screw type 混練機에서 30秒間 混練한 후 各種 mole 比의 珪酸소오다를 7% (wt)씩을 添加하여 90秒間 混練하였다.

이 試料를 sand rammer 로 28.6mmφ×50.8mm의 試片을 만들어 室內(溫度 20~25°C, 相對 濕度 80~85%)에서 24時間 放置한 후 Fig. 3에 표시된 高溫強度機(Thermolab)에서 各 試片의 溫度가 中心部까지 均一하게 미치도록 Table 6의 Dietert社의 포에 따라 各 溫度에서 一定 時間 處理하여 高溫強度를 측정하였다.

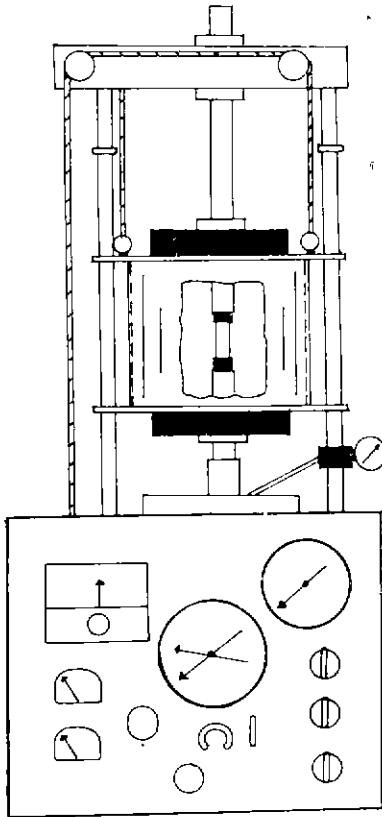


Fig. 3. Thermolab.

Table 6. The test temperature and soaking time in minutes. (Dietert Co)

$\frac{^{\circ}\text{C}}{(\times 100)}$	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
min.	68	45	40	30	23	20	18	16	14	12	10

殘留強度 측정은 앞의 方法과 同一하게 試片을 加熱한 후 室內에서 空冷시켜 24時間 放置한 후 強度를 측정하였다. 本 實驗에서는 同一한 試料에 대해서 3개의 試片을 만들어 平均 實驗值를 구하였다.

3. 實驗結果 및 考察

3.1. 珪酸소오다의 mole比가 自硬性 鑄型의 高溫強度에 미치는 影響

C_2S 의 添加量을 3%로 固定시키고 珪酸소오다의 mole比를 달리하여 添加한 實驗結果를 Fig.4에 표시했다. 高溫強度는 加熱溫度가 上昇함에 따라서 300°C 까지는 서서히 증가하고, $400\sim 500^{\circ}\text{C}$ 에서는 다소간 減少하다 600°C 부근에서 급격한 強度 增加를 나타냈으며 珪酸소오다의 mole比가 낮을때 (高濃度)일 수록 強度가 크게 나타났다.

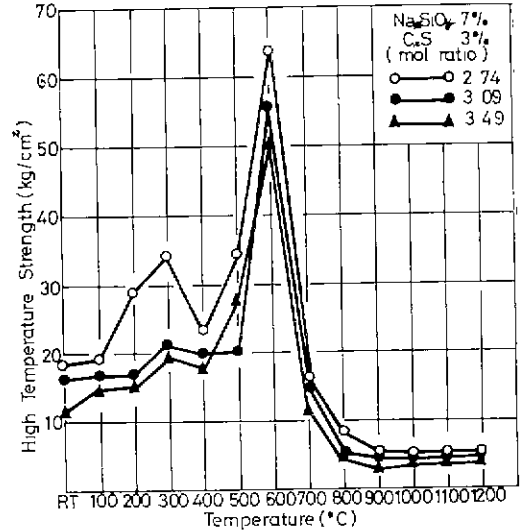


Fig. 4. The effect of temperature and mol-ratio of sodium silicate on the high temperature strength of mold.

本 自硬性 鑄型과 gas型 鑄型과의 熱間強度^{8,9)}를 比較하면 $200\sim 300^{\circ}\text{C}$ 의 低溫域에서 強度 曲線이 대조적인 現象이 나타났다. 즉 gas型 鑄型에서는 強度가 低下하고 있으나 本 自硬性 鑄型에서는 反대로 증가하였다.

이는 未反應 珪酸소오다가 많을수록 脫水에 따른 強度 증가가 볼수 있다¹⁰⁾. 따라서 使用하는 珪酸소오다의 濃도가 작을수록 鑄物砂에 대한 浸透性, 反應性이 좋으며 硬化反應도 長時間 계속¹⁰⁾되나 아직 未反應 珪酸소오다가 殘存하고 있기 때문에 低溫域에서도 熱間強度가 약간 증가한다고 본다.

그리고 $500\sim 600^{\circ}\text{C}$ 부근에서 強度가 급격히 上昇하는 것은 C_2S 에서 解離한 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 珪酸소오다의 解離珪酸이 不溶性의 C_2S gel¹¹⁾를 生成하여 gel의 水分 脫水에 기인된다고 생각된다.

그후 溫度上昇($700\sim 1200^{\circ}\text{C}$)에 따른 급격한 強度 低下는 可塑性으로 되었기 때문이라 생각된다.

3.2. C_2S 添加量이 自硬性 鑄型의 高溫強度에 미치는 影響

珪酸소오다 (mole比 : 3.49)의 量을 7%로 固定시키고 C_2S 을 1~4%로 달리하여 添加한 實驗結果를 Fig.5에 표시했다.

500°C 까지의 熱間強度는 C_2S 의 添加量이 많을수록 낮게 나타났고, 그 이상의 溫度에서는 添加量이 적을수록 높게 나타났다.

또한 C_2S 添加量이 1%일때 加熱溫度 300°C 에서 熱間強度가 最大로 나타났으며, 그 후 溫度上昇과 더불어

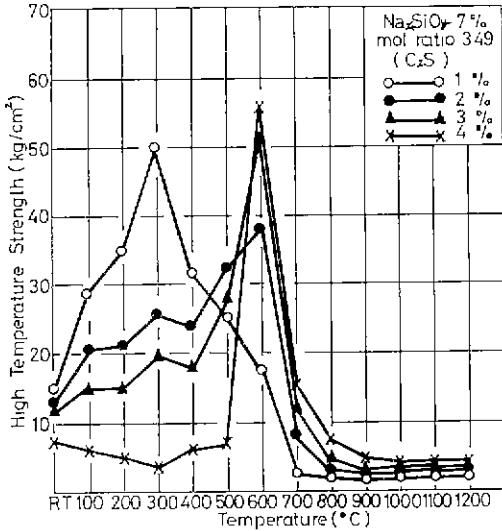


Fig. 5. The effect of temperature and calcium-ortho-silicate on the high temperature strength of mold.

強度가 低下하였다.

이와같은 現象은 C₂S와 珪酸소오다의 混合비가 1:7로써 珪酸소오다의 과잉에 따른 未反應의 珪酸소오다가 脫水 硬化¹³⁾되어 強度가 上昇하였다고 생각된다.

이 傾向은 gas型 鑄型の 熱間強度와 매우 유사하다.

C₂S添加量이 2~4%일때 600°C에서 熱間強度가 最高值로 나타났으며 이와같이 C₂S添加量이 증가함에 따라 強度가 급격히 증가하는 것은 硬化反應에 의한 生成物의 量이 많아진 때문이다라고 생각된다. 700~1200°C범위에서의 熱間強度의 급격한 低下는 앞의 3.1과 같은 傾向때문 일 것이다.

3.3. C₂S添加量이 自硬性 鑄型的 殘留強度에 미치는 影響

珪酸소오다(mole比 : 3.49)의 添加量을 7%로 固定시키고 C₂S을 1~4%로 變化시켜 添加한 實驗結果를 Fig. 6에 표시했다.

加熱溫度가 200°C까지의 殘留強度는 점점 增加하다가 그 이상의 溫度에서는 減少하는 傾向이 나타났으며, 1200°C에서는 약간 增加하였다. 또한 C₂S添加量이 많을수록 殘留強度는 낮게 나타났다.

이상과 같이 殘留強度는 加熱溫度가 200°C에서 最大值로 나타나고, C₂S添加量이 1%일때 最大值로 나타나는 傾向은 C₂S와 珪酸소오다의 混合비가 1:7로써 珪酸소오다의 과잉에 따른 未反應 珪酸소오다가 昇溫에 의해 乾燥 脫水硬化¹³⁾되어 殘留強度가 增加한다고 생각되며, 이것은 CO₂ process (gas型)의 殘留強度와

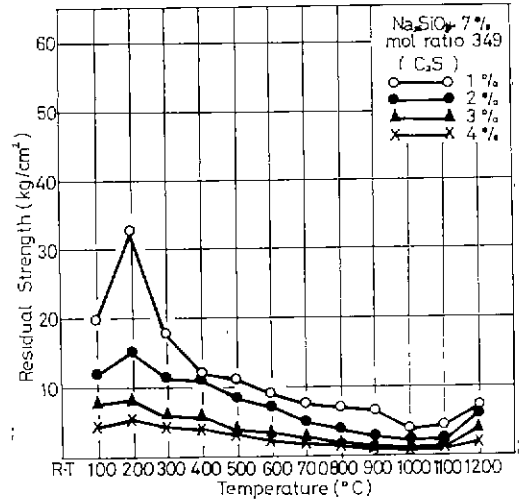


Fig. 6. The effect of temperature and calcium-ortho-silicate on the residual strength of mold.

비 유사하다⁹⁾.

3.4. 珪酸소오다의 mole比가 自硬性 鑄型的 殘留強度에 미치는 影響

C₂S의 添加量을 3%로 固定시키고 珪酸소오다의 mole比를 2.74, 3.09, 3.49로 變動시켰을 때 加熱溫度에 따른 殘留強度의 實驗結果를 Fig. 7에 표시했다.

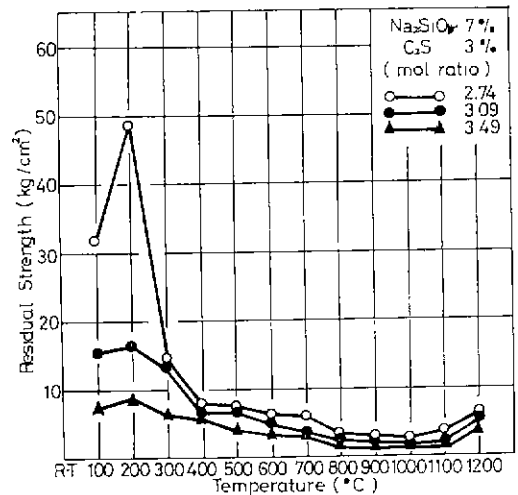


Fig. 7. The effect of temperature and mole-ratio of sodium silicate on the residual strength of mold.

위의 實驗結果를 考察하면 대체로 鑄型的 殘留強度는 加熱溫度의 上昇과 더불어 低下하고 있으며 100~200°C에서 약간 上昇하였다. 또한 珪酸소오다의 mole比가 낮을 수록(高濃度) 鑄型的 殘留強度는 높은 편이

였으나 強度의 低下率이 크게 나타났다.

本 實驗에서 加熱溫度의 上昇과 더불어 300~600°C의 低溫域에서 급격히 殘留強度가 低下하는 것은 C₂S와 珪酸소오다의 反應에 의해서 C₂S층의 CaO가 Ca(OH)₂를 生成하여 이 Ca(OH)₂가 低溫에서 分解하기 때문에 이러한 現象이 일어 난다고 생각된다^{11,12)}.

이와같은 現象은 珪酸소오다와 Ca-Si를 利用한 自硬性 鑄型¹²⁾과 비슷한 傾向을 나타냈으며, Hamada¹³⁾와 本研究者의 報告¹⁴⁾에서 발표한 것과 같은 傾向으로서 崩壞性이 좋은 特性을 볼수 있었다.

그리고 C₂S 鑄型이 gas型에 비해서 崩壞性이 우수한 것은 C₂S가 850°C에서 α↔γ의 結晶轉移의 速度가 약간 늦지만 冷却時 12%의 容積增加¹⁵⁾를 수반하여 異常膨脹이 일어나므로 이것이 崩壞性を 助長한 結果라고 생각된다.

本 實驗에서 900~1100°C의 高溫域에서의 殘留強度가 一般的인 gas型에 비하여 低下된 것은 위와같은 이유라고 사료된다.

4. 結 論

1) 高溫強度는 약 500°C 부근에서 급격히 增加하고 600°C에서 最大値를 가진 후 그 以上の 溫度에서는 反대로 減少하였다.

2) 高溫強度는 高 mole比, 低 濃度의 珪酸소오다일수록 低 mole比, 高 濃度인 경우에 비하여 높은 傾向이 나타났다.

3) 殘留強度는 C₂S의 添加量이 많고, 珪酸소오다는 低 濃度, 高 mole比 일수록 낮았다.

引 用 文 獻

- 1) 吉井, “ケイ酸石灰水和物の加熱變化,” *Cement技術年報*, **12**, 62(1958)
- 2) Kunio Okabayashi, “On the Mechanism of Hardened Reaction of Self-Hardening Mold by Sodium

Silicate and Calcium Salt Silicate,” *Foundry*, **40**(5), 449(1968)

- 3) 浜田, 大橋, “自硬性鑄型の研究,” *Foundry*, **38**(9), 675(1966)
- 4) “窯業工學 Hand Book,” 日本 窯業協會編, 1920, 6967(1968)
- 5) 戴輪, “珪酸칼슘과 보카라스의 反應について,” *鑄物*, **38**(4), 203(1966)
- 6) 岩本博吉, “ダイカル 鑄型〇二三の實驗,” *ダイカル技術協會誌*, **3**, 11, (1969)
- 7) 森嘉紀, “ダイカル 鑄型の性質,” *ダイカル技術協會誌*, **3**, 24(1969)
- 8) Kunio Futaki, “Properties of CO₂ Process Sand of High Temperature,” *Foundry*, **36**(3), 242(1964)
- 9) 宮坂, “CO₂處理法についての研究,” *鑄物*, **31**(7), 652(1959)
- 10) Shigeyek Hamada, “Influence of Sodium Silicate upon the Compression Strength of Dicalcium Silicate Sand Mold,” *Foundry*, **40**(7), 569(1968)
- 11) 鹿島, “鑄物砂와 鑄型材料,” (日刊工業社), 145
- 12) Takis Nishiyama, “High Temperature Properties of the Exothermic and Self Hardening mould by Sodium Silicate and Ca-Si,” *Foundry*, **35**(4), 220(1963)
- 13) Shigeyek Hamada, “On the Relation between Collapsibility and Residual Strength of Self-Hardening Mold after Heating at High Temperature,” *Foundry*, **41**(2), 77(1968)
- 14) 康仁燦, “Calcium-Orthosilicate를 利用한 自硬性鑄型の 常溫性質에 관하여,” *大韓金屬學會誌*, **13**(3), 253(1975)
- 15) M. R. Bredig, “Polymorphism of Calcium Orthosilicate,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **33**(6), 188(1950)