

|||||  
論 文  
|||||

# 慈恩島砂를 이용한 N-Process의 鑄型強度에 관한 研究

李元植\*

A Study on the sand mold compression strength  
of the N-process mold mixed with JA-EUN-DO sand.

Won-Sik LEE\*

## ABSTRACT

The variations of the mold compression strength were studied by varying the contents of the silicon powder and water glass, silicon purities, and molecule rates of the water glass, when domestic JA EUN DO sand is mixed with water glass (sodium silicate) and metallic silicon or ferro - silicon powder by the self - hardening N - PROCESS method.

The results obtained from this experiment are as follows;

- 1) The compression strength of the mold used with metallic powder was higher and more stable than to be used ferro - silicon powder.
- 2) 6% water glass of 2.8 molecule rate and 1.5% of ferro - silicon of 75% purity for the N - PROCESS used with JA EUN DO sand was suitable mixing rate.
- 3) The compression strength increased with self - hardening time, and the PH values of the mixture of silicon powder and water glass did not change after 2 hours, but the compression strength increased steadily due to the reaction of remained silicon.
- 4) It is recommended to take 24 hours for self - hardening time at least.

## 1. 緒 論

Fe-si powder와 규산소다를 混合하면 發熱反應하며 自硬되는데 이러한 自硬性을 利用하여 鑄型을 造型할 수 있다. 이 방법은 日本의 西山씨가 開發하였으며 이를 N-Process라고 稱한다. (1)(2)(3)

이 N-Process는 Fe-Si 또는 Metallic silicon powder가 규산소다와 反應할 때 상당량의 결정 수분이 분해되어 H<sub>2</sub> gas로 되고 또 잉여 수분도 발생열로 말미암아 증발된다. 따라서 N-Process에서는 규산소다를 이용한 他鑄型法에 比하여 규산소다와 모래에

함유되어 있던 수분으로 인한 鑄物 缺陷이 대단히 적고 鑄型강도도 높아 비교적 건전한 鑄物을 生産할 수 있는 鑄型方法이다. (4)(5)(6)

그러나 上記의 利點을 갖고 있음에도 不拘하고 이 鑄型方法은 國內에 널리 보급되지 않았다. 本實驗에서는 國內 慈恩島砂(전남 신안군 자은면產)를 利用하여 鑄型을 만들었을 때 사용된 Si, Fe-Si의 品位 규산소다의 사용량과 Mole ratio 등에 따른 압축강도등을 측정하고 직접 Fe-Si Powder와 규산소다를 混合하여 PH值 變化와 反應시 發生된 H<sub>2</sub> gas량을 測定하여 可使時間과 反應率을 조사하였으며 또한 가열온도에 따른 잔류 강도를 측정하여 자은도사의 사용가능성을 檢討하였다.

\* 仁荷大學校 金屬學科 大學院

2. 實驗方法

2.1 試料

本實驗에 사용된 慈恩島砂의 化學組成, 粒度, 金屬 Si 및 Fe-Si의 化學成分, 硅酸소다의 性狀 등을 Table 1, 2, 3 및 4에 나타냈다.

Table 1 Chemical Composition of JA-EUN-DO Sand.

Chemo. Compo	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO-CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ig. loss
w't %	9.3	3.5	1.5	1.0	0.8

Table 2 Sieve analysis of JA-EUN-DO Sand.

mesh	35	48	70	100	150	200	270	pan	AFS No.
w't %	0.1	0.8	38.0	54.4	6.4	0.2	Tr.	Tr.	64.2

Table 3 Weight percent and particle size of metallic Si and Fe-Si

No.	w't % of si	Particle size
1	96.9	< 270 mesh
1	76.5	< 270 mesh
1	46.6	< 270 mesh

Table 4 Properties of sodium silicate

No.	w't % of Na <sub>2</sub> O	w't % of SiO <sub>2</sub>	Mole Ratio	Be	Sp. gr (gr/cm <sup>3</sup> )
1	8.83	27.78	3.25	40	1.38
2	10.89	29.70	2.81	45	1.45
3	13.21	30.35	2.36	49	1.51

2.2 實驗方法

2.2.1 壓縮強度 試驗

鑄物砂 試驗用 Mix-muller (기체크기 : φ 400 mm × H 170 mm, mixing wheel : φ 220 mm × W 80 mm, 回轉速度 : 40 r.p.m)에 慈恩島砂 5 kg과 Fe-Si Powder를 1.5%, 3% 및 4.5%씩 각각 投入하고 3分間 混練한후 各種 Mole ratio의 규산소다를 添加하여 再次 3分間 混練하고 鑄物砂 試驗片을 만들었다.

鑄物砂 壓縮強度 測定用 試驗片은 Sand rammer 로 KS A5304의 鑄物砂 壓縮強度 試驗方法에 따라 直徑 50 mm, 높이 50 ± 1 mm의 표준시험편을 만들었으며 壓縮試驗機는 東京工業製作所製 Model "RU 30"의 universal testing machine을 사용하였다. 만들어진 試驗片은 室溫 20 ~ 25°C, 습도 60 ~ 65%의 실내에서 10분 부터 48시간까지 自硬시킨후 壓縮試驗에 사용했다.

또한 殘留壓縮強度 試驗은 시험편을 위와 같은 상태에서 24시간 自硬시킨 후 測定코자 하는 온도로 가열시킨 전기 muffle 爐內에서 1시간 유지하고 desiccator內에서 24시간 서냉시킨후 사용하였다.

本實驗은 自硬性 鑄型임을 고려하여 한 종류의 시험에 대하여 5개의 시험편을 만들어 平均値를 구했다.

2.2.2 PH測定

규산소다 50 cc에 Fe-Si powder 2 gr을 넣고 잘 混合한후 25°C로 유지하면서 15分 간격으로 150분간 PH를 측정하였다.

2.2.3 H<sub>2</sub> gas 측정

규산소다 20 cc와 Fe-Si powder 1 gr을 삼각 Flask에 넣고 매 15分 간격으로 magnetic stirrer로 잘 混合하면서 2시간동안 Fig 1과 같은 장치로 발생된 H<sub>2</sub> gas 량을 측정했다. 管内에 N<sub>2</sub> gas

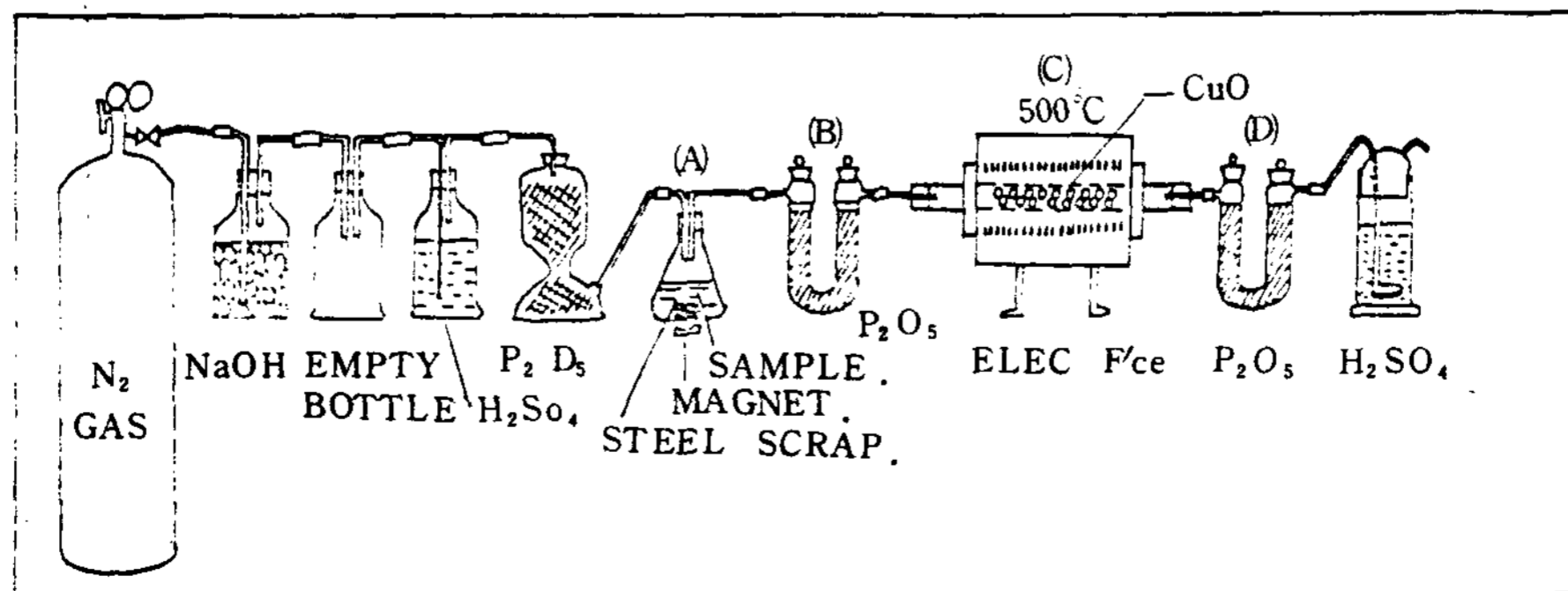


Fig.1 SCHEMATIC DIAGRAM OF THE APPARATUS FOR QUANTITATIVE ANALYSIS OF H<sub>2</sub> GAS

를 일정량씩 통과시켜 管内에 H<sub>2</sub> gas와 水分이 잔류되지 않도록 送管했다.

反應 Flask (A)에서 發生된 水分과 H<sub>2</sub> gas중 水分은 U字管 (B) 内の P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 접촉 反應하여 meta 磷酸 (HPO<sub>3</sub>)으로 제거되고 H<sub>2</sub> gas만 U字管(B)를 통과시키게 되고 500 °C로 가열된 CuO분말 (C)와 접촉반응시키므로 CUO를 환원시켜 H<sub>2</sub> gas는 수증기化하여 다시 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 들어 있는 U字管 (D) 内の P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>와 접촉반응하여 역시 meta HPO<sub>3</sub>로 되어 U字管 (D)의 중량을 증가시켜 당초의 중량과 차에 해당하는 증가분을 측정하여 發生된 H<sub>2</sub> gas 량을 계산하였다.

3. 實驗結果 및 考察

3.1 Fe-Si Powder의 종류에 따른 壓縮強度의 變化

Fig. 2는 Table 5와 같은 配合의 경우 Fe-Si powder의 종류 組成에 따른 壓縮強度의 變化를 규산소다의 配合량을 變化시키면서 측정된 결과이다.

Fe-Si powder의 Si가 50%의 경우는 75%에 비해 硬化初期의 硬度가 높았으나 時間이경과함에 따라 75%품위의 Fe-Si을 사용한 경우에 주형의 강도가 높아지고 있다. (Fig 2의 a中 curve 1,2 및 3 비교, b의 1,2,3,4 및 5 비교, c의 1,2, 3.4 및 5 비교)

Table 5 CONDITIONS FOR COMPRESSION STRENGTH TEST BY VARYING THE Fe-Si POWDER PURITY.

CONTENTS OF Fe-Si OR Si POWDER(%)	MOLE RATIO OF WATER GLASS	CONTENTS OF WATER GLASS (%)	HARDENING TIME	FIG.	NO. OF CURVE
1.5	2.81	3	10 MIN.	a	1
			1 Hr.		2
			2 "		3
			4 "		4
			8 "		5
			24 "		6
			48 "		7
1.5	2.81	6	10 MIN.	b	1
			1 Hr.		2
			2 "		3
			4 "		4
			8 "		5
			24 "		6
			48 "		7
1.5	2.81	9	10 MIN.	c	1
			1 Hr.		2
			2 "		3
			4 "		4
			8 "		5
			24 "		6
			48 "		7

Si品位가 높은 경우 즉 100% 가까운 경우에는 硬化초기의 강도도 높았고 48시간 경과후의 압축강도도 최대치를 나타내고 있으나, 硬化 進行속도는 크지 않았다. 그리고 규산소다 배합량이 6%, 9%로 많아짐에 따라 硬化초기강도는 비교적 낮은 편이었으나 후기 강도가 높았으며 특히 6% 사용시 가장 높고 안정된 강도를 나타내고 있다 (Fig. 2 a, b, c의 동일 curve No 비교)

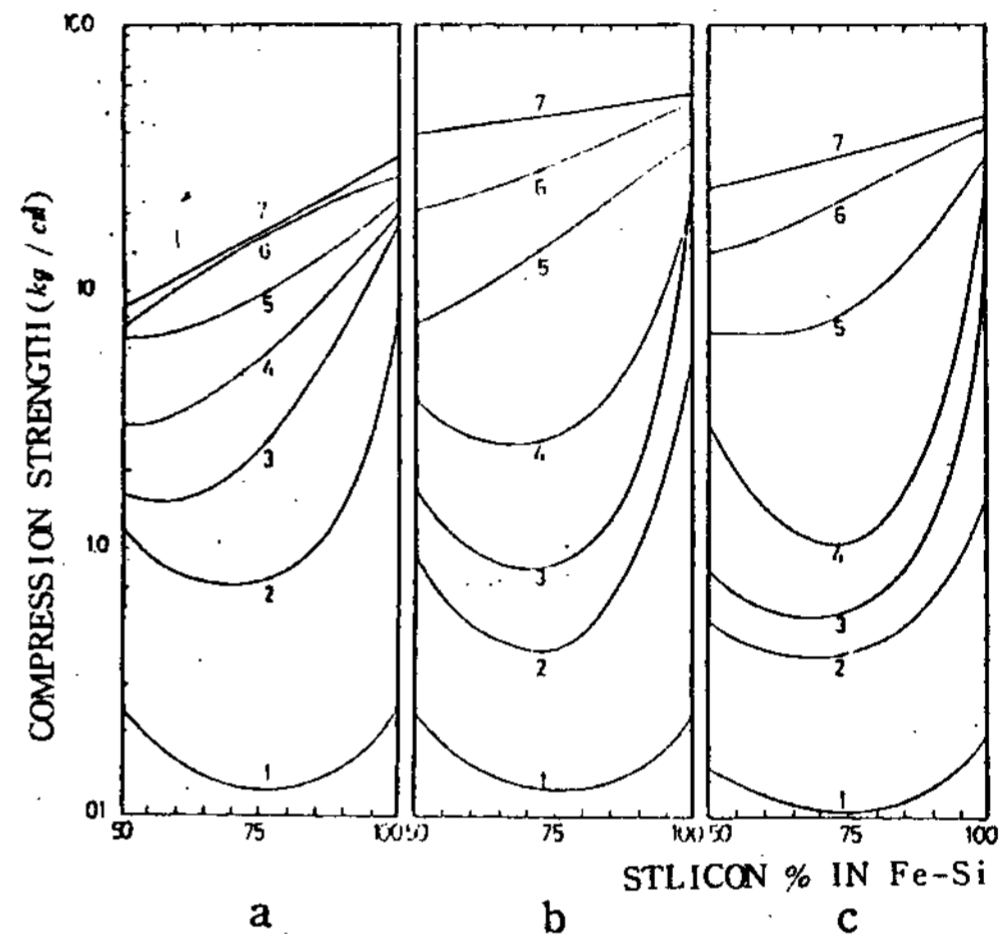


Fig. 2 REIATION BETWEEN SILICON % OF FE-Si AND COMPRESSION STRENGTH

3.2 규산소다의 Mole ratio에 따른 壓縮強度의 變化

Fig 3은 Table 7과 같은 배합의 경우 규산소다의 Mole ratio 變化에 따른 압축강도의 變化를 규산

Table 7 CONDITIONS FOR COMPRESSION STRENGTH TEST BY VARYING THE WATER-GLASS MOLE RATIO.

Fe-Si PURITY (%)	Fe-Si Q'TY (%)	WATER-GLASS Q'TY (%)	HARDENING TIME	FIG.	NO. OF CURVE
96.9	3	3	10 MIN.	a	1
			1 Hr.		2
			2 "		3
			4 "		4
			8 "		5
			24 "		6
			48 "		7
96.9	3	6	10 MIN.	b	1
			1 Hr.		2
			2 "		3
			4 "		4
			8 "		5
			24 "		6
			48 "		7
96.9	3	9	10 MIN.	c	1
			1 Hr.		2
			2 "		3
			4 "		4
			8 "		5
			24 "		6
			48 "		7

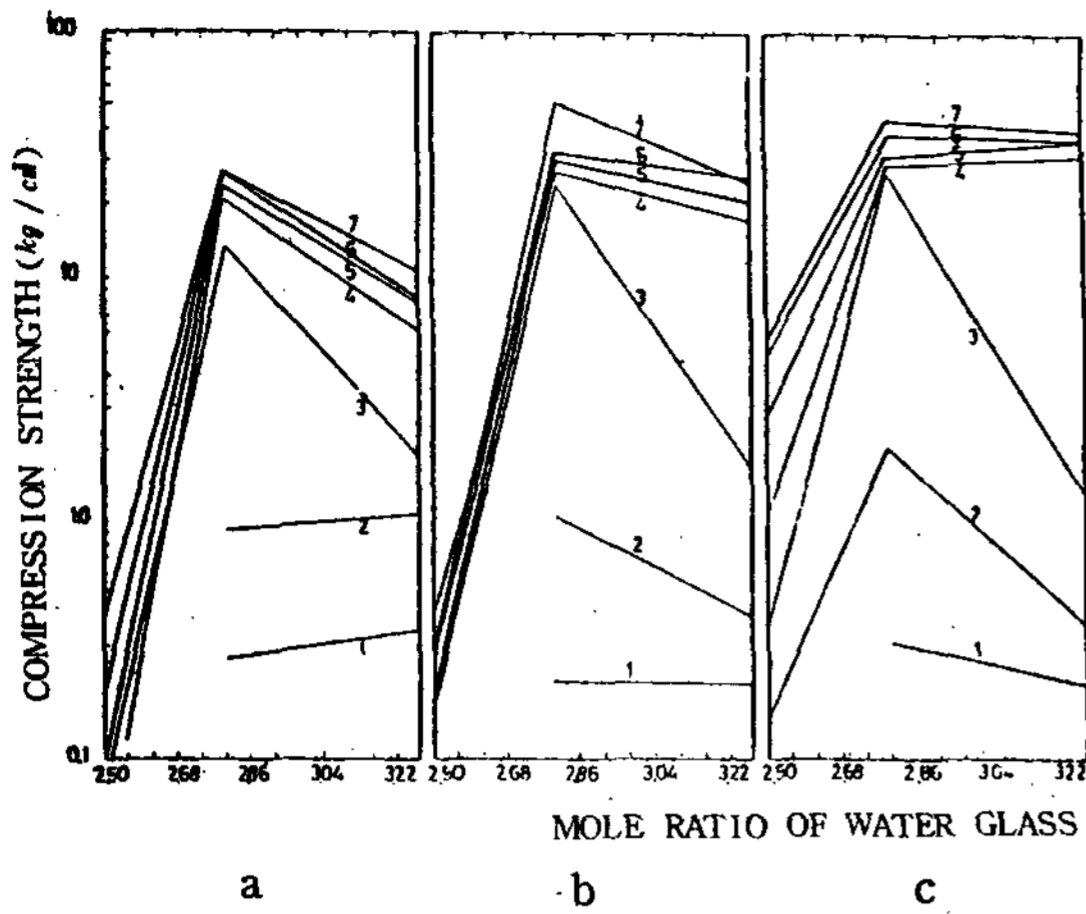


Fig. 3 RELATION BETWEEN MOLE RATIO OF WATER GLASS AND COMPRESSION STRENGTH.

소다 배합량을 3%, 6%, 9%로 변화시키면서 측정  
한 결과이다.

mole ratio 2.5 부근의 규산소다를 배합한 경우  
에는 대형물 조형시 必要한 25 kg/cm<sup>2</sup> 이상의 압축강도  
또는 小型物 조형시 必要한 15 kg/cm<sup>2</sup> 이상의 압축강도<sup>(10)</sup>  
가 나타나지 않으므로 實際使用 不可能함을 알 수 있  
다. mole ratio가 2.8인 규산소다를 3%, 6% 添  
加하였을 때는 mole ratio 3.2인 경우보다 높은 강  
도를 나타냈으나, 9% 사용시는 mole ratio 3.2인  
경우에 경화후기의 강도가 높았다.

3.3 잔류 압축강도의 변화

Fig 4는 Table 8과 같은 배합으로 시험편을 만  
든후 100°C부터 1100°C까지 100°C 간격으로 가열  
하였다가 냉각시킨후 잔류된 강도를 측정 한 것으로  
mole ratio 2.8인 경우에 mole ratio 3.2인 경

Table 8 CONDITIONS FOR RESIDUAL COMPRESSION STRENGTH TEST AT ELEVATED TEMPERATURE

Fe-Si PURITY (%)	Fe-Si Q'TY (%)	MOLE, RATIO OF WATER GLASS.	WATER-GLASS Q'TY (%)	FIG.	NO. OF CURVE
46.6	3.0	2.81	6	a	1
		3.25	6		2
	4.5	2.81	6		3
		3.25	6		4
76.5	3.0	2.81	6	b	1
		3.25	6		2
	4.5	2.81	6		3
		3.25	6		4
96.9	3.0	2.81	6	c	1
		3.25	6		2
	4.5	2.81	6		3
		3.25	6		4

우보다 잔류강도가 낮은 편이었다. 이는 calcium-orthosilicate를 이용한 자경성주형<sup>(8)</sup>과 같은 현상을 나타낸 결과라고 보겠으며 800~900°C에서 가장 낮은 잔류강도를 나타내고 그 이상의 온도에서는 상승추세였다. 이결과 역시 NVK-process<sup>(11)</sup>나 calcium-orthosilicate<sup>(8)(9)</sup>법에 의한 결과와 같은 현상으로 이 원인은 규산소다의 용융과 glass化 현상이라고 보겠다.

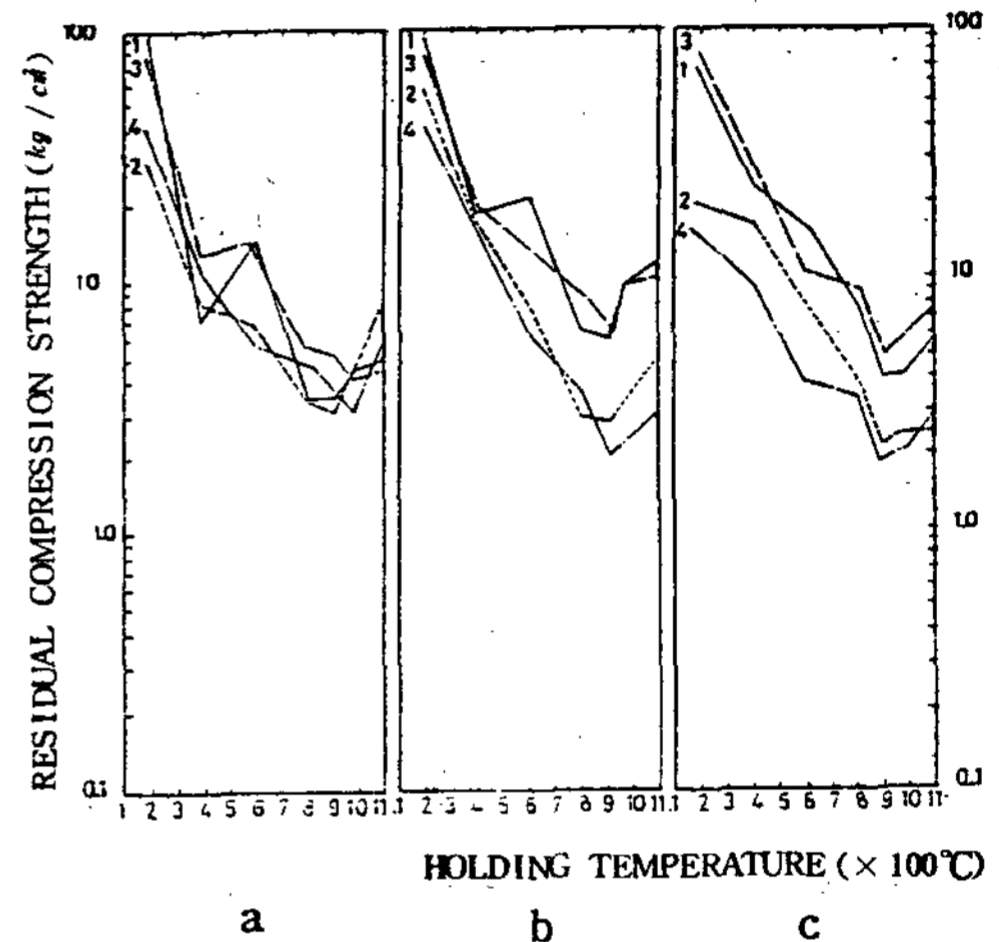
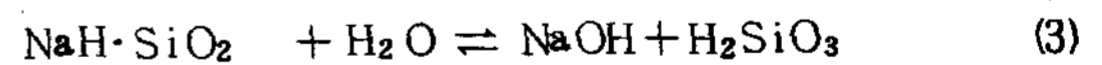
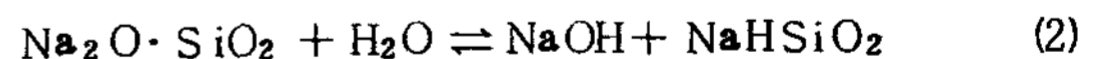
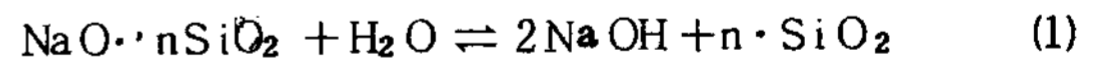


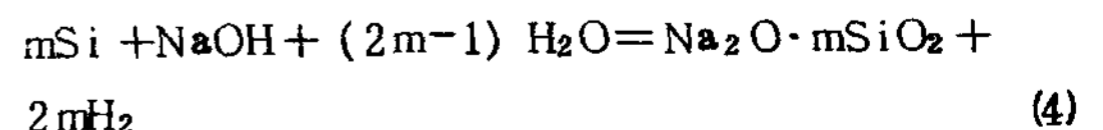
Fig. 4 RELATION BETWEEN HOLDING TEMPERATURE AND RESIDUAL COMPRESSION STRENGTH

3.4, 규산소다와 Fe-Si powder와의 반응으로 인한 pH 변화와 발생된 H<sub>2</sub> Gas 량

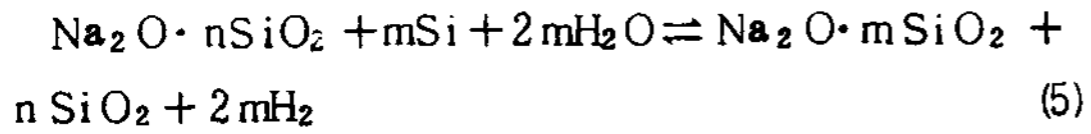
규산소다의 일부는 式(1)과 같이 加水分解되며,<sup>(1), (3)</sup>  
Meta 규산소다도 역시 式(2), (3)과 같은 반응을 나타낸  
다고 볼 수 있다.



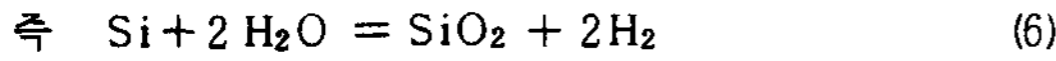
여기서 유리된 H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>는 곧 大分子 (H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>)<sub>x</sub>를 형성해서 重合하거나 또는 H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> → SiO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O와 같이 물을 방출하여 축합을 이룬다. 이 현상으로 因해서 酸의 성질이 弱하게 되며 경우에 따라서는 SiO<sub>2</sub> gel을 형성한다고 보며<sup>(3)</sup> 또 NaOH가 遊離되면 Si 또는 Fe-Si 粉末이 存在할 경우 式(4)와 같은 발열반응이 일어난다. 이 反應은 실온에서는 反應이 늦고 좀 가열하면 급속히 진행된다.



여기서 NaOH가 소모되므로 式(1)은 우측으로 진행된다. 그리고 式(1)과 (4)로부터 式(5)로 유도될 수 있다.



여기서  $m = n$ 이라면 간단히 식(6)이 이루어짐을 알 수 있다.



따라서 Si는 산화되어 SiO<sub>2</sub>로 되고 H<sub>2</sub>O는 분해되어 H<sub>2</sub> gas를 발생하게 된다. 이 반응체는 반응의 진행에 수반해서 SiO<sub>2</sub>량을 증가시키며 동시에 수분을 상실하게 된다. 이와 같은 기구로서 N-process에서는鑄型이 경화한다고 생각된다. 따라서 규산소다와 Fe-Si powder의 混合物은 위와 같은 반응으로 말미암아 PH值가 변화되고 H<sub>2</sub> gas의 방출이 이뤄진다. 그러므로 이들이 慈恩島砂와 混合되었을때 硬化에 소요되는 시간을 예측코자 PH 값과 H<sub>2</sub> gas 발생량을 測定하였다. PH值를 측정한 結果를 Fig5에 나타내었다.

즉 Mole ratio가 낮은 규산소다를 사용한 경우는 높은 pH치를 나타내었으나 빠른 시간내에 pH值 강하가 일어났고, mole ratio가 높은 것은 1시간 이후에서 심히 낮은 결과를 나타냈다. 이는 Hermann의 측정치와 비슷한 결과를 나타냈으며<sup>(7)</sup> 시간이 경과함에 pH值가 낮아 졌음은 NaOH가 소모되고 Si가 SiO<sub>2</sub>化 됐음을 의미한다. 이 반응은 Fig5에서와 같이 120분 이후는 거의 변화가 없음을 볼때 실온에서의 반응소요시간은 2시간 정도로 보나 (Fig2의 curve 3) 실제 자은도사와 混合하였을 때 Fig 2의 curve 3 압축강도는 아직도 curve 4, 5, 6 및 7에 비교할 때 낮은 상태를 나타내고 있어 아직 미반응된 양이 상당량 남아 있는 것으로 생각된다. 이 사실을 확인하기 위하여 H<sub>2</sub> gas 발생량을 2시간 측정하여 반응율을 계산하여 본 결과 Table 10과 같은 결과를 얻었다.

Table 9 CONDITIONS FOR PH TEST

Fe-Si PURITY (%)	MOLE RATIO OF WATER GLASS	FIG	NO OF CURVE
46.6	2.26	a	1
	2.81		2
	3.25		3
76.5	2.26	b	1
	2.81		2
	3.25		3
96.9	2.26	c	1
	2.81		2
	3.35		3

반응율은 31.8%부터 73.3%사이를 나타내고 있다.

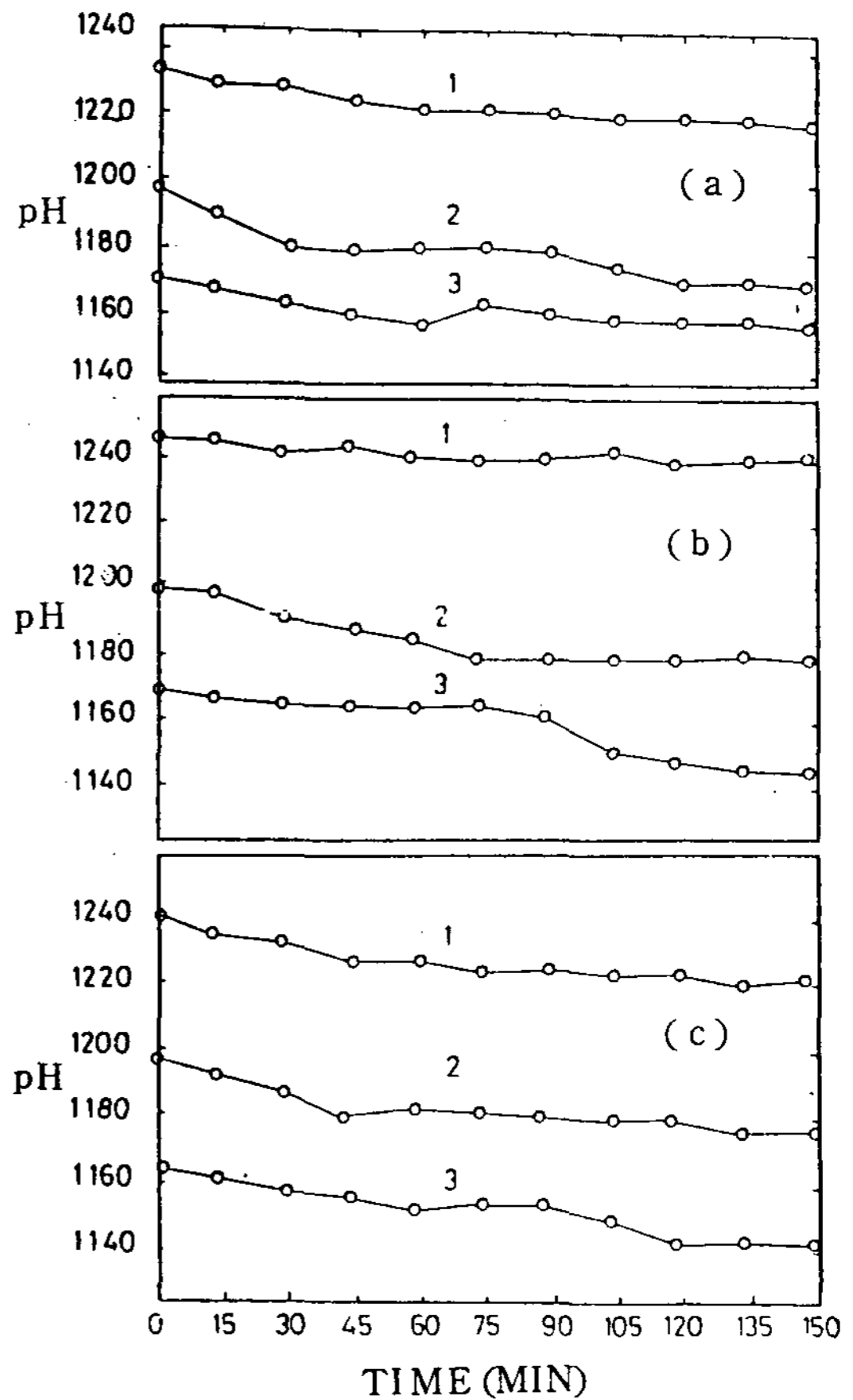


Fig.5 PH VARIATIONS BY THE REACTION OF Fe-Si POWDER AND WATER GLASS

즉 미반응한 잔량이 27%~62%였으며, 이 잔량이 2시간 이후도 서서히 반응하여 압축강도를 높혀가고 있음을 나타내고 있다.

Si품위가 46.6%인 Fe-Si을 사용한 경우에는 규산소다 Mole ratio에 따라 31.8~38.8%로 낮은 반응율을 나타내나, 76.5%와 96.9%의 Fe-Si에서는 57.3~73.3%의 높은 반응율을 나타냈다. Si品位가 높은 경우는 규산소다 Mole ratio가 낮은 쪽의 반응율이 높았으나 저품위 (Si 46.6%)에서는 반대현상이 나타나고 있었다. 이는 반응후 점도가 증가하며<sup>(1)</sup>이 반응 생성물의 layer 때문에 차기 반응이 충분히 일어나고 있지 않음을 의미한다고 생각된다. 따라서 고품위의 Fe-Si (76.6% 또는 96.9%)에서 Mole ratio가 3.25인 규산소다는 mole ratio 2.81인 경우보다 2시간의 자경시간으로는 오히려 낮은 압축강도를 나타내고 있으며 좀더 장시간의 반응 시간을 요함을 알 수 있다.

Table 10 RESULTS OF DECOMPOSED H<sub>2</sub> GAS FROM THE REACTION OF Fe-Si POWDER & SODIUM SILICATE

Fe-Si PURITY %	MOLE RATIO OF WATER GLASS	DECOMP- OSED H <sub>2</sub> GAS W'T (gr)	SI W'T OF APPLICA- BLE DECO- MP. H <sub>2</sub> GAS (gr)	REACTION RATIO OF Si (%)
46.6	2.26	0.023	0.108	31.84
	2.81	0.025	0.174	37.37
	3.25	0.026	0.181	38.86
76.5	2.26	0.072	0.501	65.55
	2.81	0.066	0.459	60.10
	3.25	0.063	0.438	57.36
96.9	2.26	0.102	0.710	73.33
	2.81	0.0895	0.625	64.56
	3.25	0.0856	0.696	61.15

4. 結 論

慈恩島砂를 利用한 본 실험에서는 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) Fe-Si powder 보다는 金屬 Si 사용시 안정된 높은 강도를 나타냈다.
- 2) Mole ratio 2.8인 규산소다를 6% 첨가하고 Fe

-Si (77.5%)를 1.5% 사용할때 높고 안정된 압축강도를 나타냈다.

3) 금속 Si에서는 Mole ratio 2.8인 규산소다가 Mole ratio 3.25인 규산소다 보다 H<sub>2</sub> gas 발생에 의한 반응율이 높았다.

4) Fe-Si 및 金屬 Si의 Si은 규산소다와 2시간 이후에도 미반응 잔량이 상당량 잔존함을 볼때 적어도 조형후 24시간 이상 自硬시킨후 사용함이 좋겠다.

5) 가열후 잔류 압축강도는 규산소다를 利用한 他鑄型法과 큰차이가 없으므로 熔湯鑄込後의 脫砂作業에 留意해야 겠다.

參 考 文 獻

- (1) 西山: 鑄物, 34 (1962), 8.
- (2) 西山: 鑄物, 36 (1964), 3.
- (3) 日刊工業新聞社刊: 特殊鑄型 (1970), 83.
- (4) 牧口, 佐藤: 鑄物, 30 (1958), 9.
- (5) 西山: 鑄鍛造 (1972), 6.
- (6) 龍門: FS-process, 日刊工業新聞社刊 (1971), 11
- (7) R.H, HERMAN: J. PHYS, CHEM, 30 (1926), 1100
- (8) 浜田外 4 名: 鑄物, 41 (1968), 2
- (9) 浜田外 2 名: 鑄鍛造 (1971), 9
- (10) 岡林邦夫外 3 名: 鑄物, 44 (1971), 1
- (11) 浜田外 2 名: 鑄鍛造 (1971), 8.