

論 文

高MOLE比의 珪酸소다를 使用한 CO₂鑄型의 强度改善에 關한 研究

金奉玩^{**}, 李啓完^{*}

The Study on the Strength Improvement CO₂ Mold Bonded With High Mole-Ratio Sodium Silicates

Bong Wan Kim,^{**} Kye Wan Lee^{*}

ABSTRACT

The influences of some factors on the variation of compression strength of CO₂ process were investigated with an attention given to use of high SiO₂ / Na₂O silicate, addition of organics and gassing operation.

- 1) Higher ratio binder offers faster rates of hardening with lower CO2 consumption requiring more concentration for a good strength development. A mixture containing 4 percent of 2.7:1 ratio silicate produces the strength above 8kg / cm2 after 80 seconds gassing, but 5% and 6% respectively of 3.0:1 and 3.3:1 ratio silicate are necessary to achieve equivalent levels of strength.
2) The correct water content in sand mixtures containing higher ratio silicates is necessary for the better strength properties to be obtained. The addition of 1% water to the sand mixtures bonded with 5%, 3:1 ratio and 6%, 3.3:1 ratio silicates maintains near-maximum strength on extended gassing.
3) When higher ratio silicates with 3:1 and 3.3:1 ratios are used, the addition of organic additives such as oil, sucrose and polyol results in considerable changes in strength. The presence of 1.0 to 1.5 percent of polyol produces a noticeable improvement
4) Gas diluted with air raises the efficiency of gas utilization. When gas contains 50 percent CO2, the efficiency is significantly increased with the best strength in the silicates having high ratios of 3:1 and 3.3:1.
5) The strength of molds is liable to change on storage with the reduction in water content. The magnitude of the strength change is determined with the mole ratio. The presence of polyol in the mixture with 3.3:1 ratio silicate has a pronounced effect on maintaining the gassed strength.

1. 緒 言

CO2鑄型은 1960年代에 報告된 이래, (1-2)鑄型의 特性에 關한 研究가 活潑하게 進行되어왔다. (3-13) 따라서, 造型技術에 있어 相當한 發展을 가져왔고 그 應用範圍가 크게 넓어지게 되었다.

그러나, 그 利用이 많아짐에 따라 여러가지 問題點이 나타나게 되었고, 이들 問題는 CO2鑄型의 使用이 制限되는 要因이 되기도 하였다. 특히 鑄型의 崩壞性과 코어의 貯藏性 등은 最大의 缺點으로, 우선적으로 解決되어야 할 課題이다. 따라서, 몇가지 添加劑를 使用한 研究가 進行되어 相當한 發展을 가져왔으나, 흔히

이들 添加劑는 强度減少 등의 또 다른 惡影響을 끼치게도 하였다. (14-19)

이들 研究는 거의가 低 mole 比의 珪酸소다를 使用한 경우이고, 高 mole 比의 것에 대하여는 별다른 進展을 얻지 못하고 있는 것이 事實이다.

粘結劑로서 利用될 수 있는 珪酸소다는 SiO2/Na2O의 比가 1.6~3.3 範圍의 것이나, 高 mole 比의 珪酸소다는 硬化速度가 迅速한 長點은 있으나, 不安定하여 鑄型强度가 낮고 쉽게 부스러지는 缺陷이 있다. (20)

R. Worthington (21-23)는 高 mole 比의 珪酸소다의 이러한 鑄型强度減少 現象을 Over-gassing으로 定義하고 있다. 珪酸소다의 硬化反應에서 適當量의 殘留水分이 必要하나, 反應이 迅速한 高 mole 比의 것은 CO2 gas의 過多吹入이 일어나기 쉽고, 이로 인하여 CO2

* 中小企業研修院 教授
** 漢陽大學校工大 教授

gas 에 의한 硬化反應에서 심한 水分蒸發이 일어나게 된다. 殘留水分의 減少는 形成된 Silica Gel 의 分解로서 脆弱한 silica 의 析出을 일으키게 한다.

따라서, 高mole 比의 珪酸소다를 安定되게 使用하기 위하여는 gas 吹入 方法의 改善과 Silica Gel의 破壞를 抑制함으로써 可能할 것이다.

本 研究는 CO₂gas 의 吹入方法을 改善하고 Silica의 析出을 抑制할 수 있는 適切한 添加劑를 選定하여 高mole 比 珪酸소다의 缺點을 補完함으로써 鑄型強度를 改善하고자 하였다.

2. 實驗方法

2-1. 使用材料

1) 鑄物砂

本實驗에 使用된 鑄物砂는 水洗 乾燥된 珪砂로서 化學成分, 粒度分布 및 粒形은 Table 1, 2 및 Fig.1과 같다.

Table 1 Chemical composition of silica sand

comp	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O+Na ₂ O
%	93.86	4.52	0.42	0.22	0.33	0.65

Table 2 Sieve analysis of silica sand

mesh No	20	30	40	50	70	100	140	200	270	pan	GFN
Wt %	-	36	51	10.6	1.4	70	30	-	-	-	43.8



Fig 1. Shape of silica sand (×50)

2) 粘結劑

粘結劑는 市中の 珪酸소다를 使用하였고 이의 化學組成은 Table 3과 같다.

3) 添加劑

添加劑는 液體有機物로서 gas oil, sucrose 및 polyol 을 使用하였다. (24-25) 이들 添加劑의 分子式은 Table 4와 같다.

Table 3 Chemical composition of sodium silicate

comp mole ratio	Be'	Specific Gravitg	Na ₂ O	SiO ₂	H ₂ O	CP
2.7	44.77	1.453	10.87	29.45	59.68	440
3.0	40.41	1.389	8.77	28.5	62.73	338
3.3	33.30	1.30	7.14	23.5	69.36	20

Table 4 molecular formula of additives

Additive	molecular formula	Remarks
gas oil	C ₁₆ over	mineral oil
sucrose	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	aqueous
polyol	[-CH ₂ -CH-] OH	aqueous

2-2 實驗方法

1) 混練 및 試片製作

實驗用 Sumposon type mixer 에서 行하였다. 먼저 鑄物砂와 添加劑를 添加하여 混練은 2分間 混練한 후 粘結劑를 配合하여 3分間 混練하였다.

混練된 鑄物砂는 密閉容器에 保管하고, 標準試片用 Sand Rammer 로서 ϕ2" × 2" 크기의 試片을 製作하였다. 成型된 試片은 그림 2의 裝置를 利用하여 1kg/cm², 10ℓ/min의 流量으로 CO₂ gas 를 20秒間隔으로 160秒까지 吹入하여 硬化시켰다. Fig 2는 流量調節式 CO₂ gas 吹入裝置의 構造를 보여준다.

2) 壓縮強度

그림 3의 Spring Tester 를 使用하여 全壓縮荷重을 測定하고 全荷重/試片斷面을 計算하였다.

3) 空氣混合 gas 吹入

Fig 4에 보여주는 構造의 가스混合裝置를 製作, 使

用하였다. 空氣에 CO₂ gas 를 各各 30%, 50%, 70%의 比率로 混合하고, 1 kg/cm²의 壓力, 10 l/min의 流量으로 吹入하였다. 吹入時間은 20秒 間隔으로 160秒까지로 하였다.

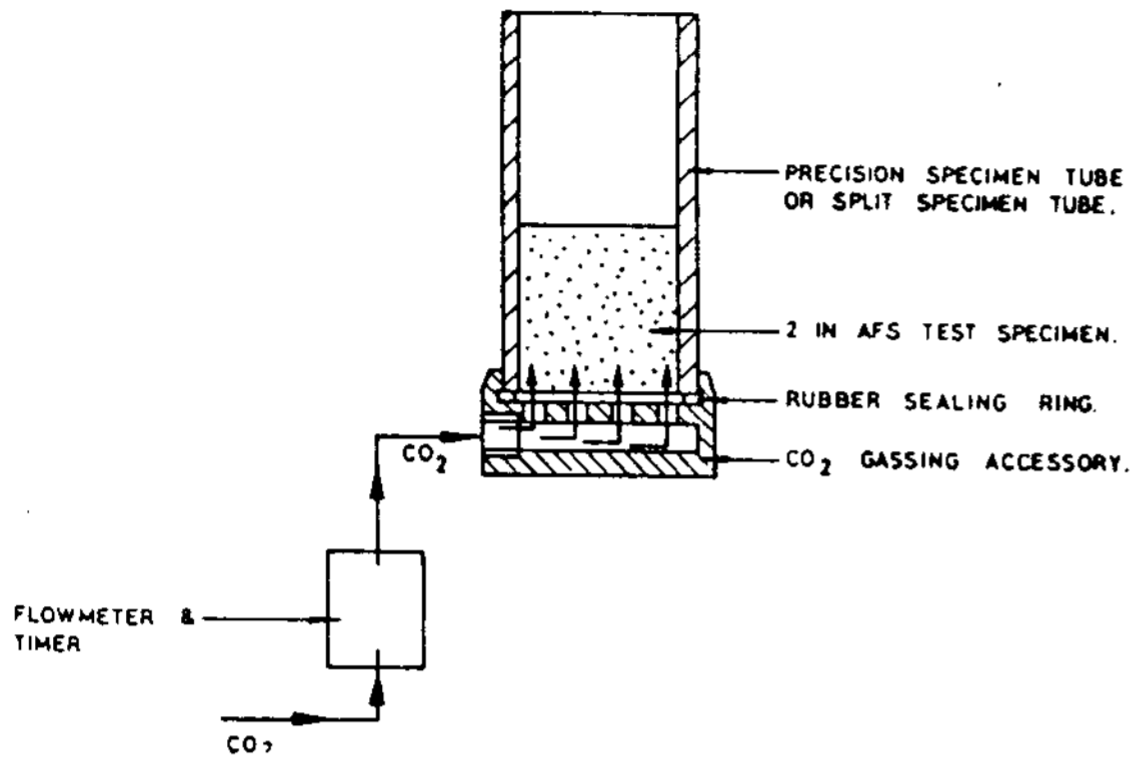


Fig 2. Gassing Apparatus

4) 經時強度變化

試片을 그림 5의 恒濕器內에 保管 維持하면서 一定時間 經過時의 壓縮強度와 水分의 變化를 測定하였다. 이때의 試驗條件은 溫度 25°C 相對濕度 85% 이었다.

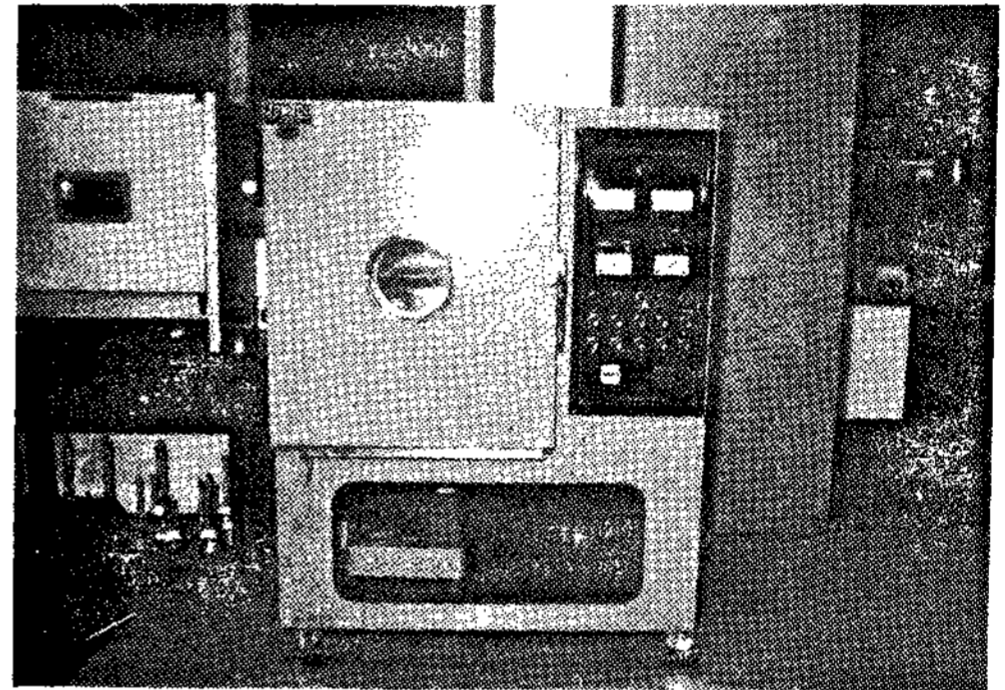


Fig5 Humidity Tester

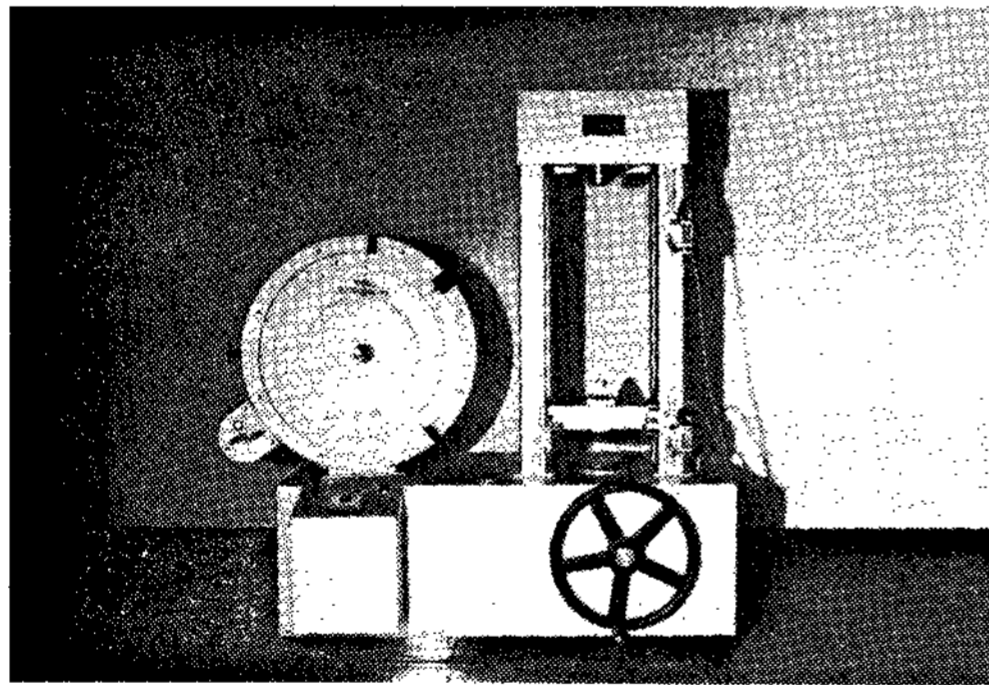


Fig 3 Spring tester used for compression strength measurement

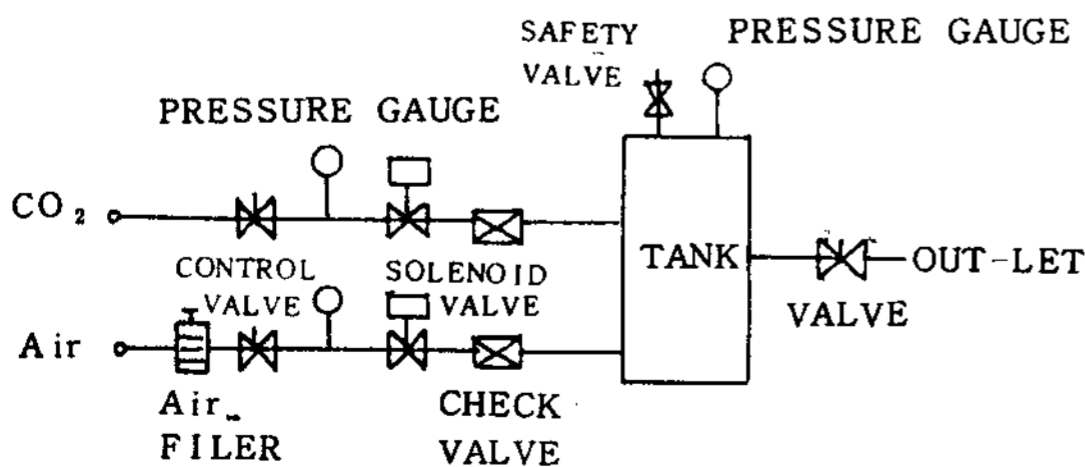


Fig 4 CO₂ gas dilutor

3. 試驗結果 및 考察

3-1 壓縮強度에 미치는 珪酸소다의 配合量과 水分의 影響

1) 珪酸소다의 配合量

珪砂에 珪酸소다를 4, 5, 및 6% 配合하여 CO₂ gas 吹入時間을 20秒의 差를 두고 160秒까지 變化시켰을 때의 壓縮強度變化를 Fig 6~8 에 表示한다.

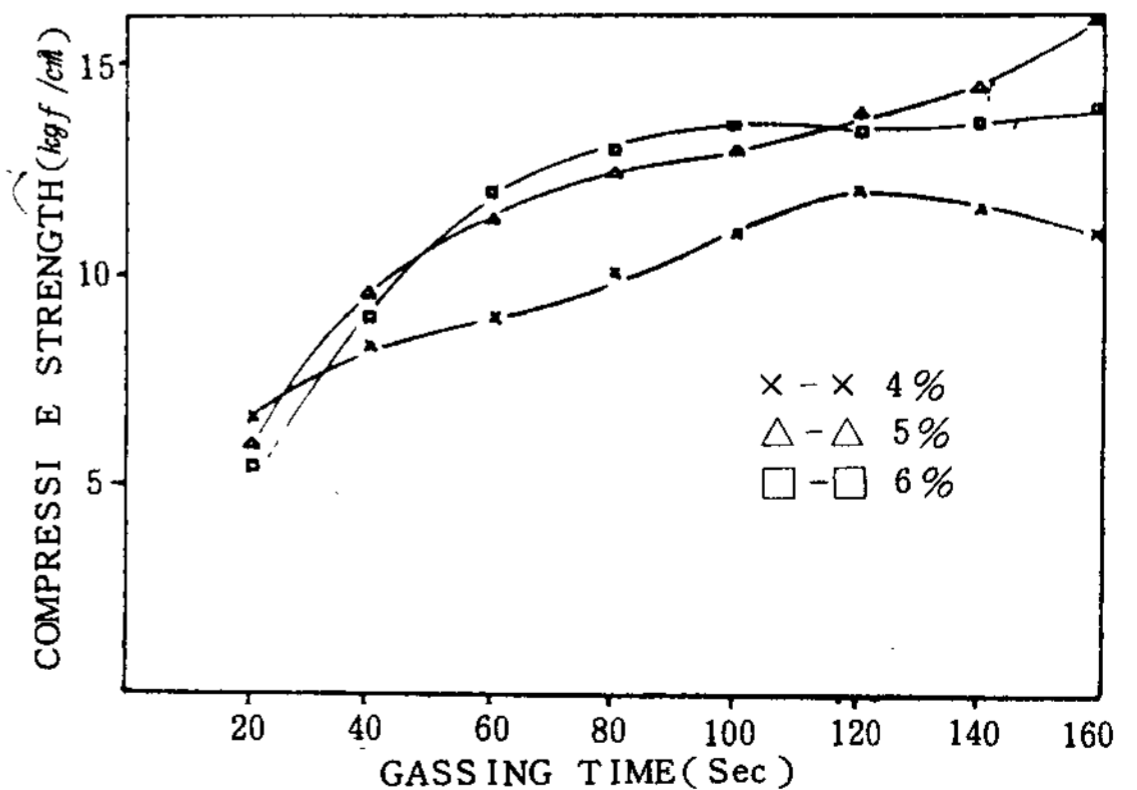


Fig.6 Influence of gassing time on as-gassed strength, developed with 2.7 mole ratio sodium silicate.

Fig 6.은 mole比 2.7의 경우 强度變化를 나타낸 것이다. 4%配合에서는 120秒間 吹入하였을 때 强度는 12 kg/cm²까지 上昇하고 그 이후는 減少하나, 5%以上の 配合에서는 gas의 吹入時間과 함께 增加하는 것을 보여준다. 그러나, CO₂ gas의 吹入時間이 120秒以上 일 때에는 5%配合이 6%의 경우보다 强度는 높아지고 있다.

Fig 7.은 mole比 3.0인 경우의 强度變化를 나타낸 것으로 壓縮强度의 增加는 限界를 가지며, 그 이후는 漸次 減少한다. 또한 配合量이 많아질수록 强度限界値는 上昇하고, gas 吹入時間은 길어진다. 즉 4%配合에서 60秒, 5%配合은 80秒, 6%配合일 때는 100秒間 吹入되었을 때 最高値에 이른다. 그 때의 强度는 5%配合인 경우 9 kg/cm²이었다.

Fig 8.은 mole比 3.3의 경우로서 mole比 3.0의 것과 비슷한 傾向을 가지나 强度限界値는 降下하고 所要吹入時間도 短縮된다. 60秒以內에서 强度는 最高値에 이르고, 그 이후는 減少한다. 또한 얻을 수 있는 最高强度는 6%配合일 때 8 kg/cm²이었다.

이들의 結果를 要約하면, 高mole比의 珪酸소다는 mole比가 增加할수록, 配合量이 적을수록 壓縮强度範圍는 낮아지고 over-gassing 現象이 容易하게 일어나는 것을 알 수 있다. 따라서, CO₂ 鑄型이 必要로 하는 强度인 8 kg/cm² (23) 内外의 壓縮强度를 얻기 위하여는 mole比가 높을 수록 配合量을 增加시켜야 한다. 즉, mole比 2.7에서는 4%, mole比 3.0에서는 5%, mole比 3.3에서는 6%일 때, 必要한 强度를 얻을 수 있다.

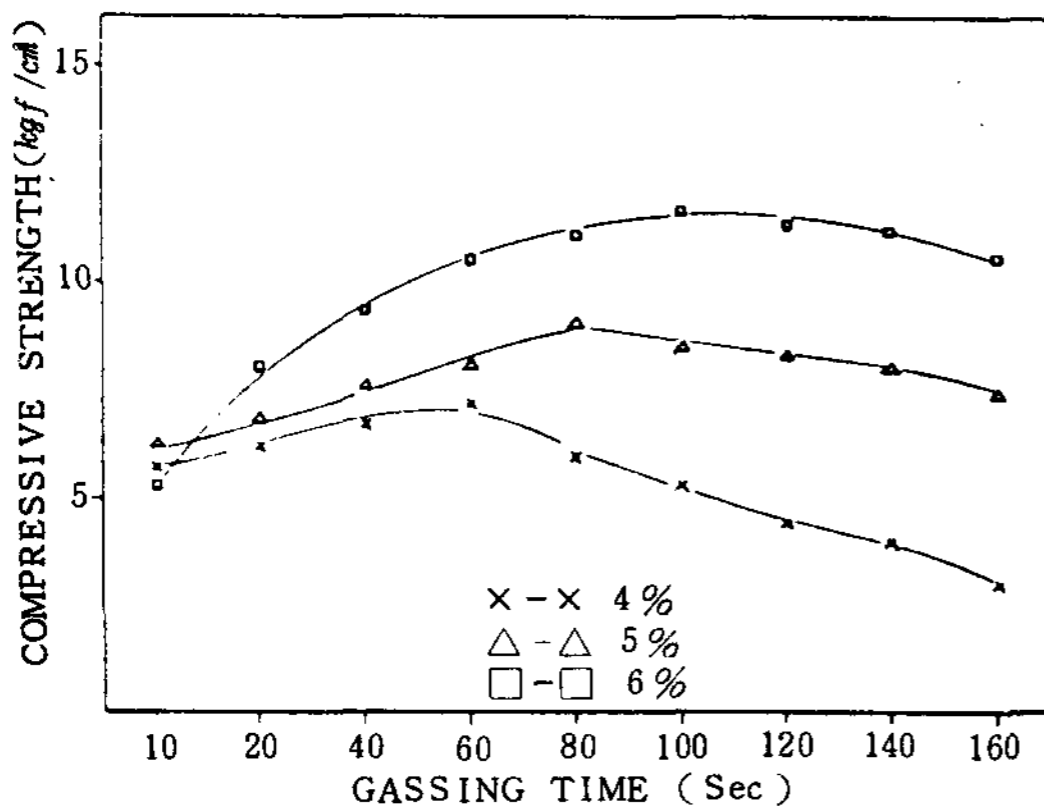


Fig.7 Influence of gassing time on as-gassed strength, developed with 3.0 mole ratio sodium silicate.

2) 水分의 影響

高mole比의 珪酸소다를 配合한 CO₂ 砂는 强度를 높이기 위하여 粘結劑의 量은 勿論이고, 適正量의 水分을 반드시 必要로 하는 것을 Fig 9~13에서 알 수 있다. 즉 그림 9~10에서 보여주는 mole比 2.7의 경우는 水分添加가 壓縮强度의 減少를 가져오며 添加量이 增加하면 減少傾向은 커진다.

Fig 11에서와 같이 mole比 3.0을 5%配合한 경우, 水分을 1%添加하였을 때 强度는 gas 吹入時間의 增加와 더불어 계속증가하고 over-gassing은 일어나지 않는다. 그러나, Fig 12의 6%配合에서는 水分을 添加하지 않은 것이 强度는 높으나 over-gassing 現象이 일어나고, 0.5% 水分添加에서는 1%를 添加한 경우보다 계속 높은 强度를 維持한다.

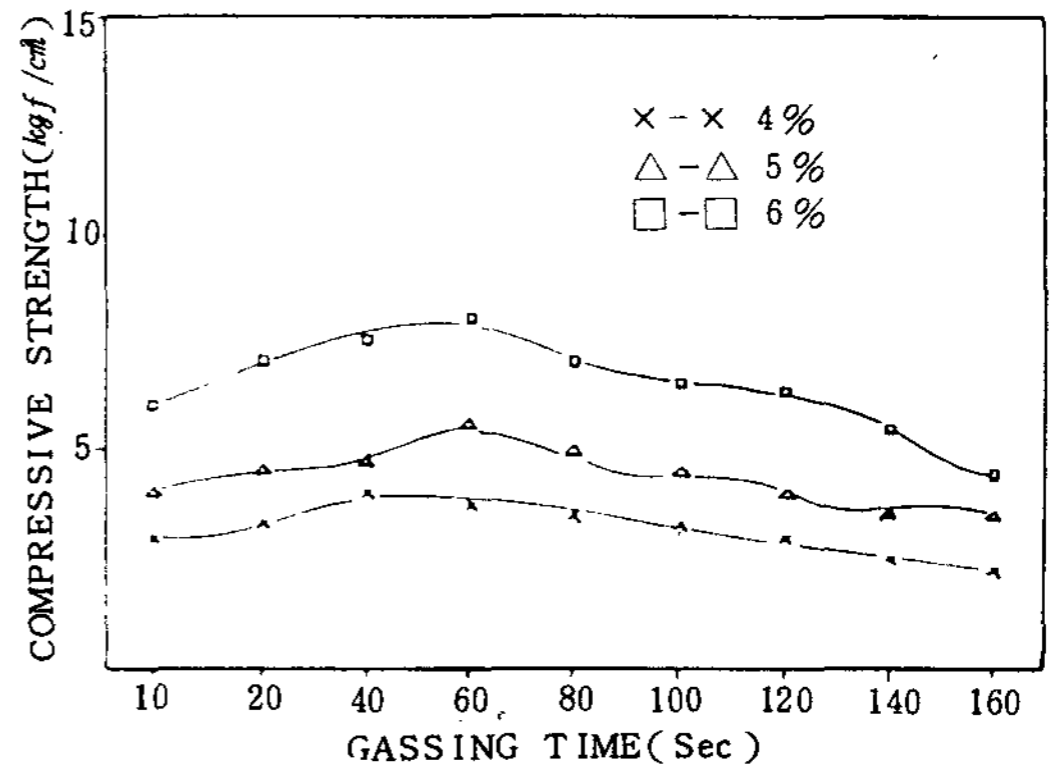


Fig.8 Influence of gassing time on as-gassed strength, developed with 3.3 mole ratio sodium silicate.

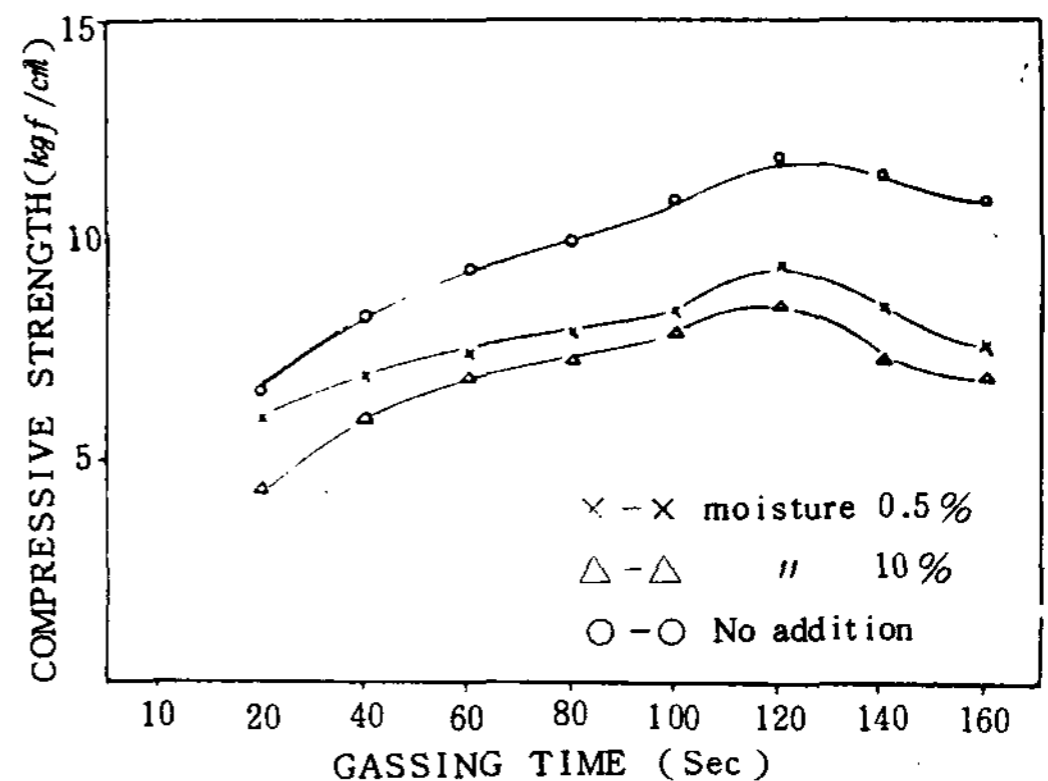


Fig.9 Influence of gassing time on as-gassed strength, developed with 4%, 2.7 mole ratio sodium silicate.

Fig 13의 mole比 3.0을 6% 配合한 경우는 水分을 1% 配合하였을때가 가장 强度가 높고 over-gassing 도 다른 경우보다 훨씬 적었다. Fig 14는 水分의 影響을 綜合한 것으로서 mole比에 따르는 適正水分範圍를 要約하여 說明하여 준다.

즉, 10 kg/cm² 程度의 壓縮强度를 얻고자 할 때 高 mole比 珪酸소다가 必要로 하는 最適의 水分含量을 보여준다. mole比 2.7은 2.5%內外, mole比 3.3은 5.2%內外인 것을 알 수 있다.

따라서, mole比 2.7은 水分의 添加를 要하지 않으나, mole比 3.0의 珪酸소다를 5% 配合일때 0.5%의 水分을 mole比 3.3은 6% 配合에 1%의 水分添

加를 要한다.

이상의 實驗結果에서 高 mole比의 珪酸소다는 over-gassing 現象이 하나의 큰 缺點이고, 또한 CO₂砂의 粘結劑로서 制約條件이기도 한것을 알 수 있다. 이러한 高 mole比珪酸소다의 over-gassing은 珪酸소다의 硬化機構와 Silica Gel의 重合構造 및 特性을 考察함으로써 說明할 수 있다.

즉 SiO₂-Na₂O-H₂O의 三元系에서는 珪酸소다는 水溶液이므로 Ion의 均衡을 이루는 反應을 일으키는 것으로 理解된다.

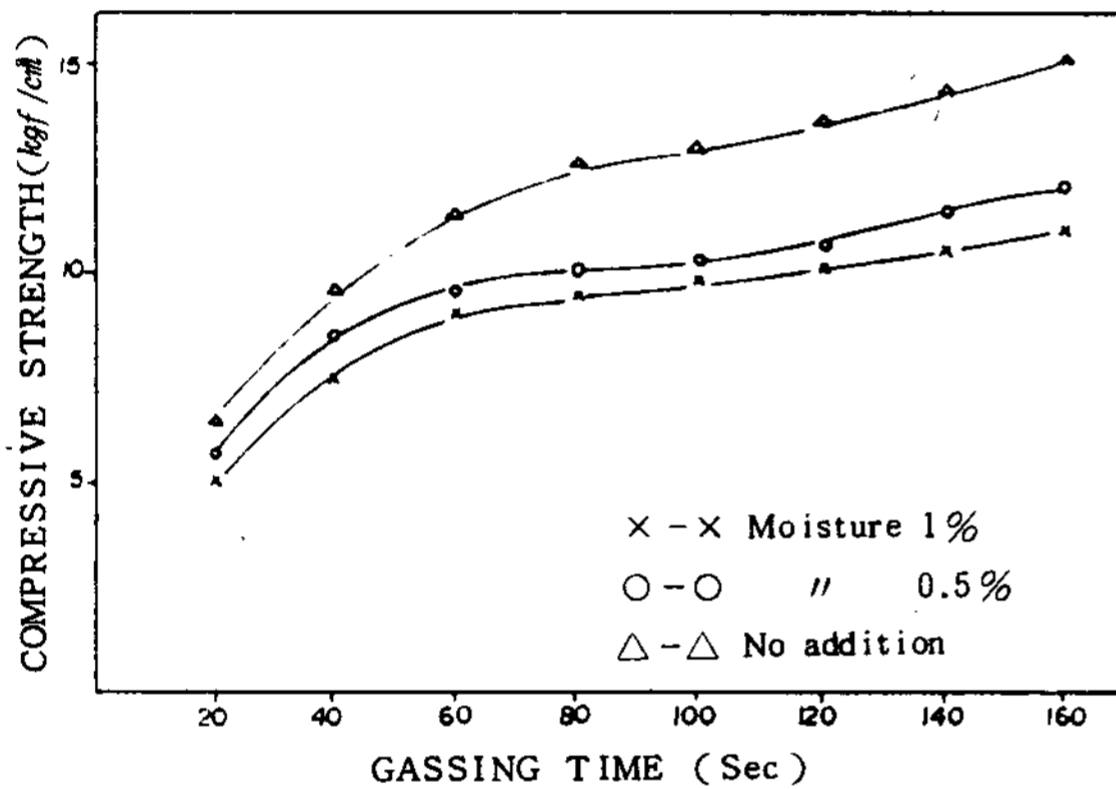
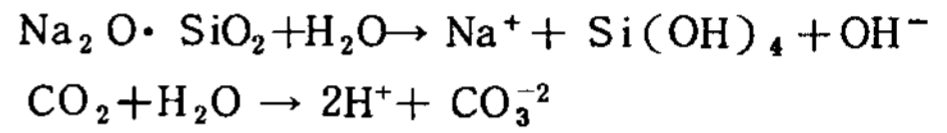


Fig.10 Influence of moisture addition on as-gassed strength, developed with 5%, 2.7 mole ratio sodium silicate.

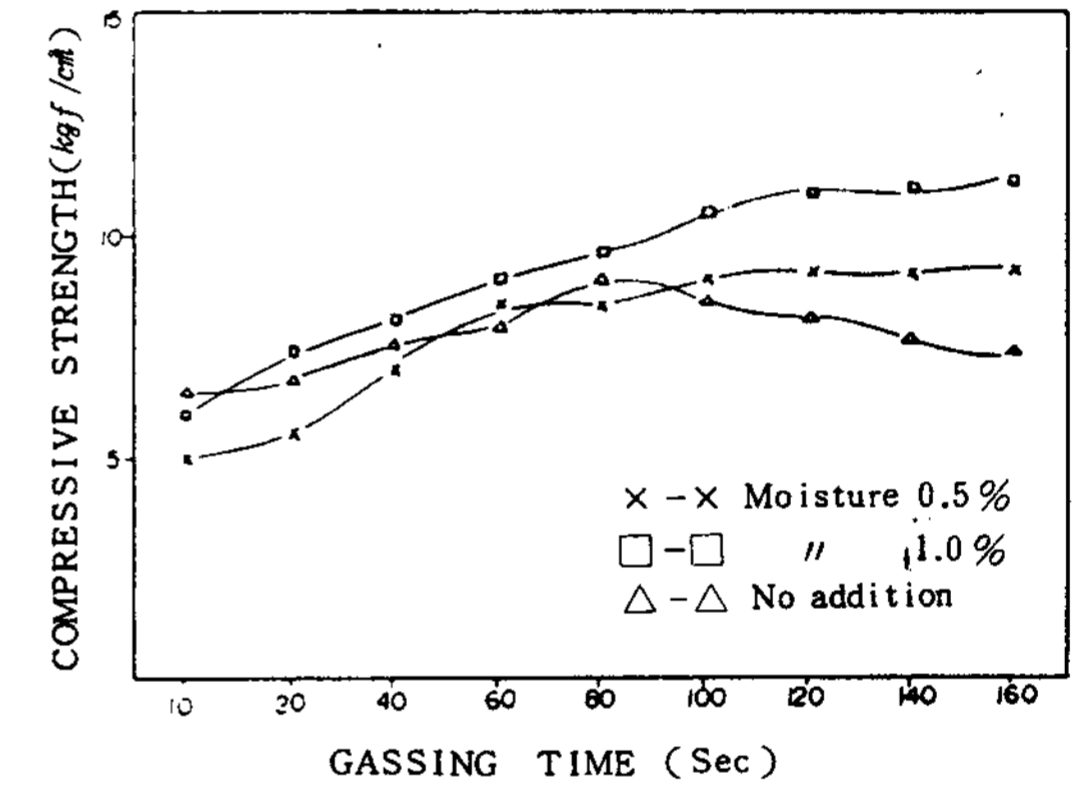


Fig.11 Influence of moisture addition on as-gassed strength, developed with 5%, 3.0 mole ratio sodium silicate.

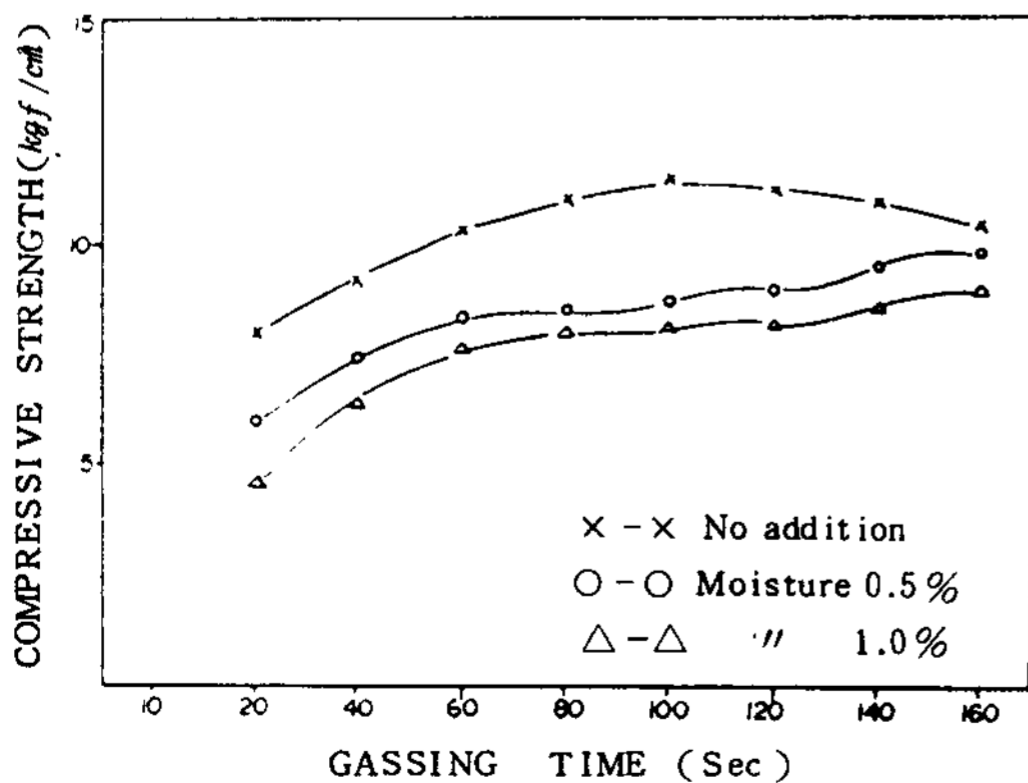


Fig.12 Influence of moisture addition on as-gassed strength, developed with 5%, 3.0 mole ratio sodium silicate.

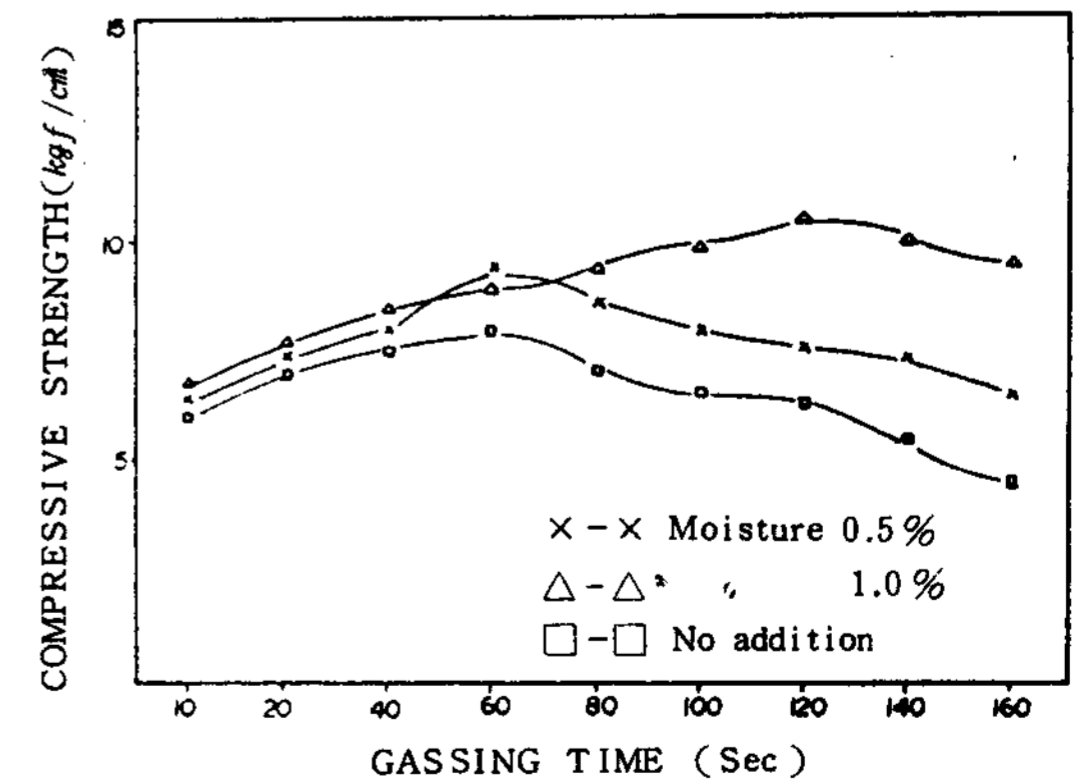


Fig.13 Influence of moisture addition on as-gassed strength, developed with 6%, 3.3 mole ratio sodium silicate.

이때 珪酸소다의 Na^+ Ion 은 CO_3^{2-} Ion과 結合하여 Na_2CO_3 를 만들고, $Si(OH)_4$ 는 分離하게 된다. 즉 $Na_2O \cdot nSiO_2 \cdot (mn+x)H_2O + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 \cdot xH_2O + n(SiO_2 \cdot mH_2O)$

이 反應에서 生成된 Silica gel 은 Bond의 viscosity를 높이고 鑄物砂의 強度를 增加시키게 된다. 또한, 이 化學反應외에 CO_2 gas가 通過할 때 水分의 일부가 增加하여 Bond의 viscosity와 強度를 한층 增加하게 한다. 이러한 反應의 組合으로 形成된 Silica gel의 單量體 $Si(OH)_4$ 는 서로 重合하여 三次元的인 Net-Work를 만들어 준다.⁽²⁶⁻²⁸⁾. 위의 重合構造를 Fig 15와 같이 圖式的으로 說明할 수 있다.

硬化前의 珪酸소다가 가지는 粘度를 硬化gel의 粘度인 약 10000 cp까지 올리기 위하여 消費되는 CO_2 의 量은 Binder의 組成에 따라 다르다. Na_2O 의 含量이 적은 것은 珪酸소다의 狀態圖에서 보는 바와 같이 약간의 脫水反應에서도 급격하게 粘度가 上昇한다. 珪酸소다의 CO_2 에 의한 硬化反應에서 이러한 粘度上昇은 薄膜을 形成하여 점차로 溶液에 대한 CO_2 gas의 溶解를 防害할 것이다. 따라서, 어느 한계에서 粘性은 最大가 되고, CO_2 의 溶解는 停止될 것이다.

本 實驗에서도 壓縮強度는 mole比에 따라 程度의 差異는 있으나 어느 最大值까지 단계적으로 增加하고, 그 이후는 상승이 정지되거나 도리어 감소하는 경향을 보여주고 있다. 즉, mole比에 따라 粘度上昇도가 다르기 때문에 高mole比에 비하여 低mole比는 反應時間이 길어지며, 이로 인하여 CO_2 의 吹入時間은 길어지게 된

다. 또한 粘結劑의 硬化學의 初期粘度가 높을수록 粘度上昇速度는 높아지고, CO_2 gas의 溶解防害作用은 더욱 심하여질 것이다. 따라서, 最終적으로 形成되는 gel film의 두께는 얇아지고, 그 film內側은 未反應의 珪酸소다溶液으로 남아 있게 되는 것으로 간주된다.

Silica gel film의 強度는 形成되는 gel 量에 따를 것이므로, 各各 다른 mole比의 珪酸소다를 同一量 配合한 試料에서 mole比가 높을수록 film의 薄膜化現象에 따라 그 強度는 약하게 나타날 것이다. 역시 本實驗에서도 高mole比의 경우 粘結劑의 配合量을 높일 必要가 있는 것은 이때문인 것으로 說明할 수 있다.

그러나, 高mole比 珪酸소다에 水分이 添加되는 경우, CO_2 gas 吹入時 水分의 影響을 크게 받아 粘度上昇速度는 鈍化될 것이다. 그런고로, CO_2 의 溶解가 容易하게 되고, 全體 gas 溶解量은 훨씬 增加할 것이다. 따라서, gas 吹入時間은 길어지나, 形成되는 gel의 量은 많아지고 그 두께도 훨씬 두꺼워질 것이다. 그 結果로 粘結強度는 初期粘度가 높은 水分無添加의 경우보다 높아지게 된다. 이러한 結果는, mole比 3.0을 예로 볼 때 1%의 水分을 添加한 것이 CO_2 gas 吹入時間의 增加와 함께 계속적으로 強度의 上昇을 가져오며, 最終強度에서는 高粘度의 경우보다 훨씬 높게 나타나는 것으로도 立證되고 있다.

한편, Silica gel은 매우 多孔質이고 脆弱한 材料이다. 三次元的 Net-Work 사이의 氣孔에 相當量의 水分을 가지고 있을 때, Net-Work의 四肢는 彈性을 保有하며, Net-Work은 砂粒子를 全體적으로

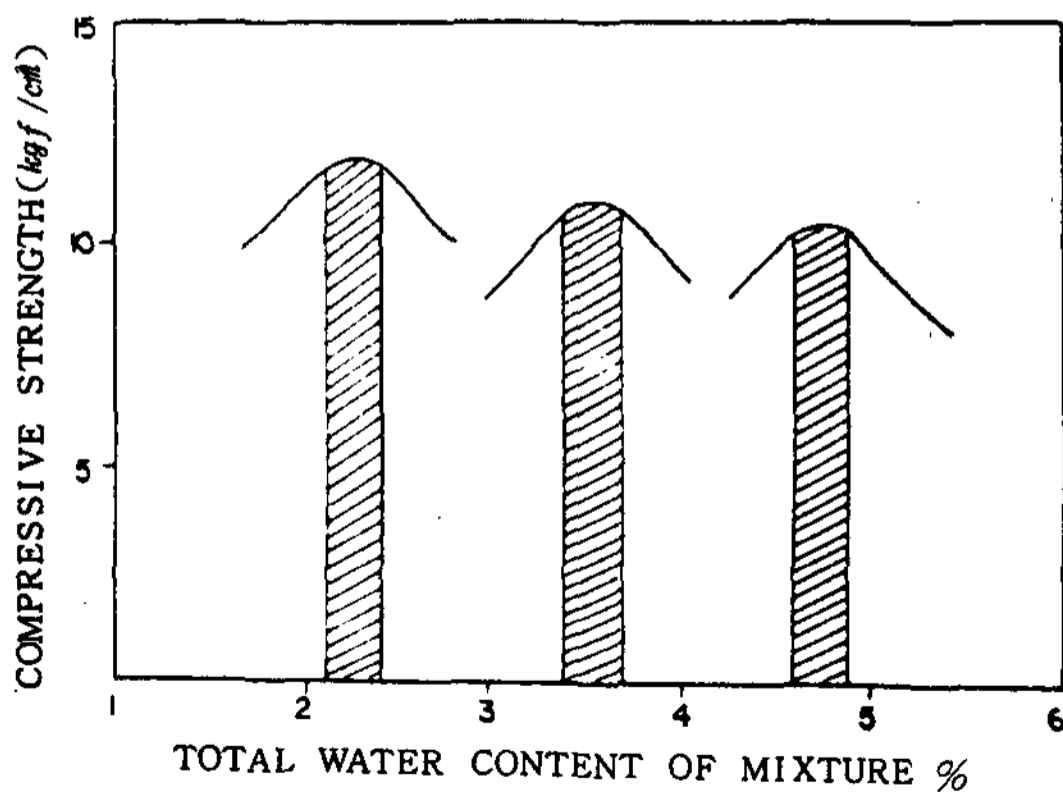


Fig.14 Influence of water contents on as-gassed maximum strength of sodium silicate bonded sand.

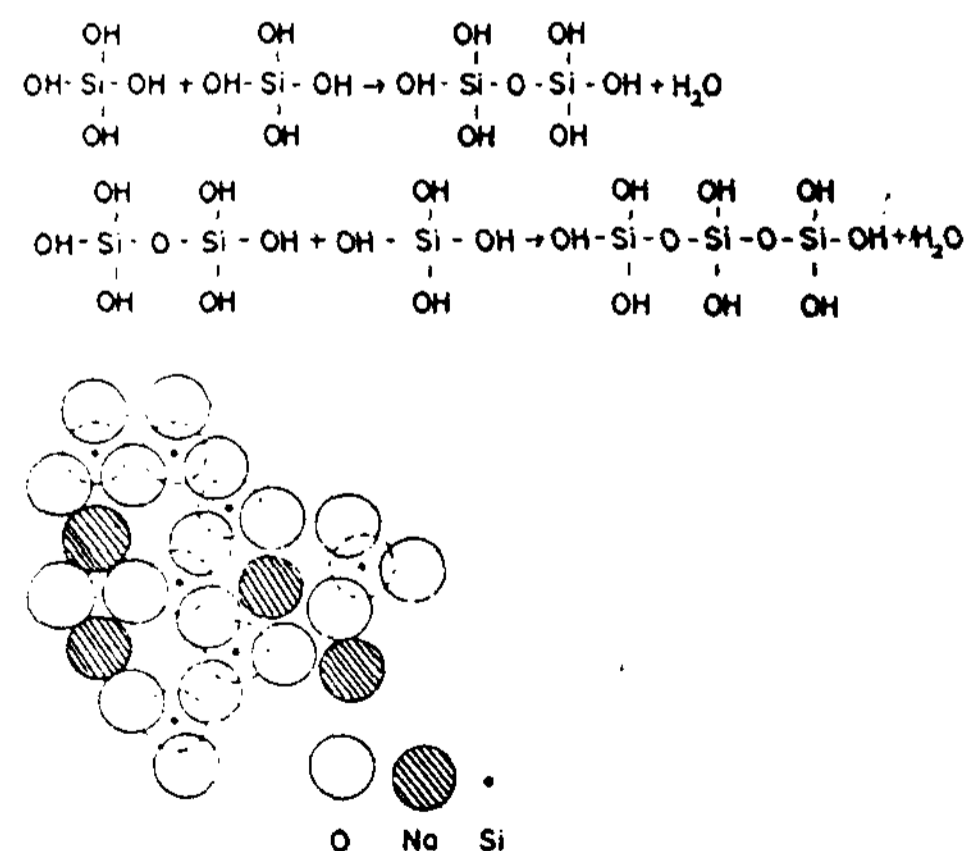


Fig.15 polymerization and net-work, structure of silica gel.

結合시키는 役割을 하게 된다. 만일 最大強度를 얻을 수 있는 程度以上으로 over-gassing 하거나 乾燥되었을 때에는, 水分이 어느 水準以下로 追出되는 結果를 가져오며, gel은 收縮을 일으키고, 粒子間에 균열을 가져오게 된다. 즉, Corroidal 粒子의 相互連結이 部分的으로 무너지고, 強度는 이와 더불어 떨어질 것이다. 粘結劑의 mole 比가 높을수록, 配合量이 적을수록 더욱 심하게 일어나는 over-gassing 現象을 水分添加로서 解消할 수 있는 效果를 얻어 온 實驗結果와도 一致하는 것을 알 수 있다.

3-2 液狀有機添加劑의 影響

高mole 比의 珪酸소다가 鑄物砂의 粘結劑로 使用될 때, CO₂ 와의 硬化反應에서 over-gassing 現象이 일어나며, 그 程度는 mole 比가 높아짐에 따라 더욱 심하게 나타나는 것을 前節에서 보았다. 高mole 比를 만

족하게 使用할 수 있으려면, 이러한 缺點을 解消시켜야 할 것이다. 이를 위하여 高mole 比의 珪酸소다에 미치는 有機添加劑의 效果를 試驗하였다.

Fig 16 ~ 18 은 mole 比 2.7의 珪酸소다, Fig 19 ~ 21 은 mole 比 3.0, 및 그림 22 ~ 23 은 mole 比 3.4의 珪酸소다에 대한 有機添加劑의 影響을 나타낸 것이다. 試料는 모두 粘結劑의 配合量은 各各 4.5 및 6%로 하였고, 添加劑는 0.5 ~ 1.5 範圍이내이었다.

1) gas oil

mole 比 2.7의 珪酸소다를 4%配合한 경우는 over-gassing 抑劑效果를 가지나 配合量이 그 이상일 때는 強度에 별 影響을 미치지 않는다. 도리어 水分이 追加된 試料는 逆效果를 가져온다. oil 自體는 添加效果를 가지나 水分은 silicate의 濃度를 크게 낮춤으로서 gel의 viscosity의 增加를 더디게 하기 때문에 生覺된다.

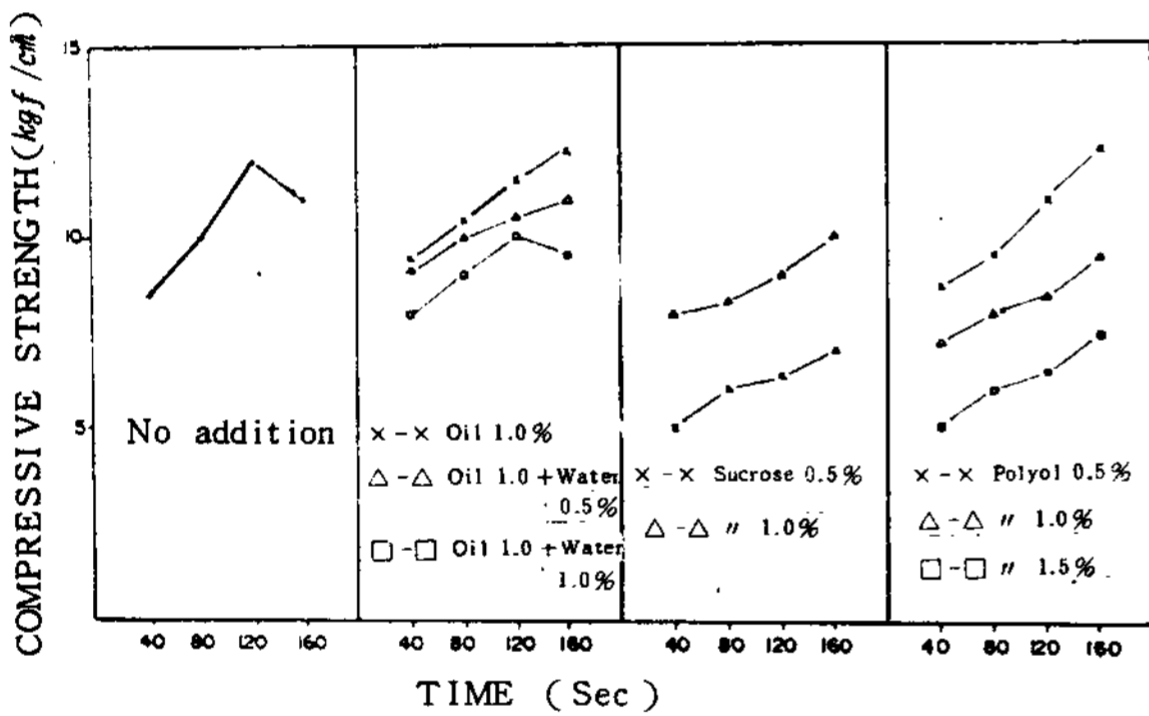


Fig.16 Influence of organic additives on as-gassed strength, developed with 4%, 2.7 mole ratio sodium silicate.

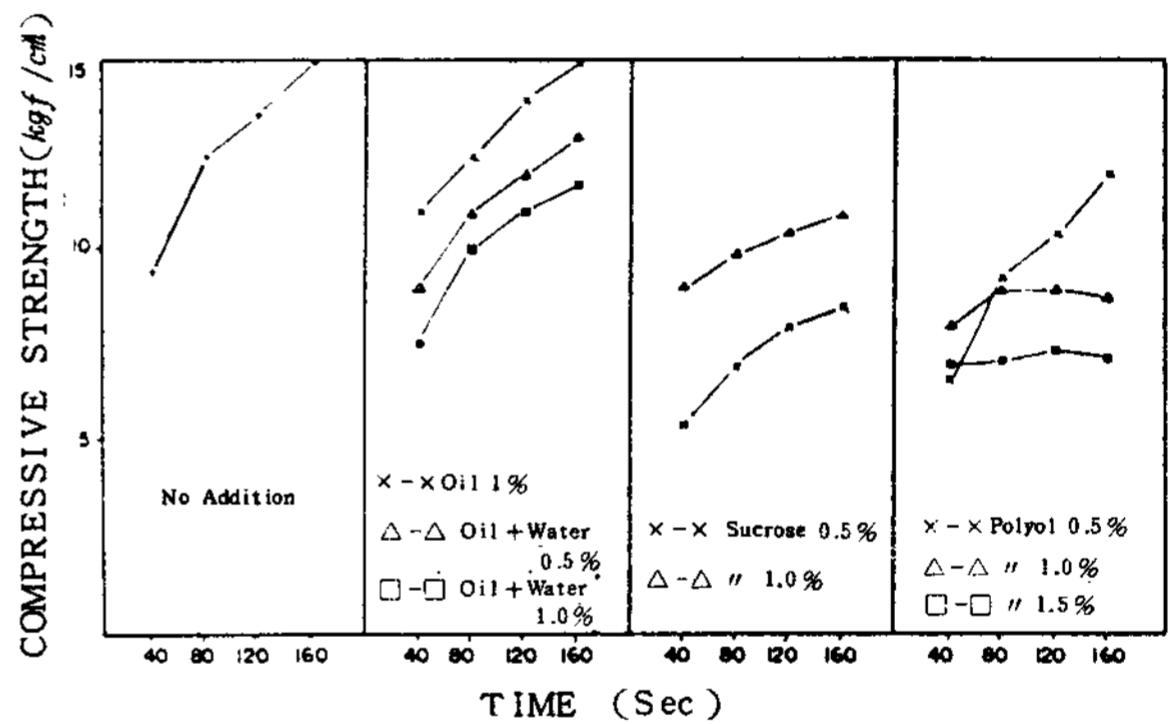


Fig.17 Influence of organic additives on as-gassed strength, developed with 5%, 2.7 mole ratio sodium silicate.

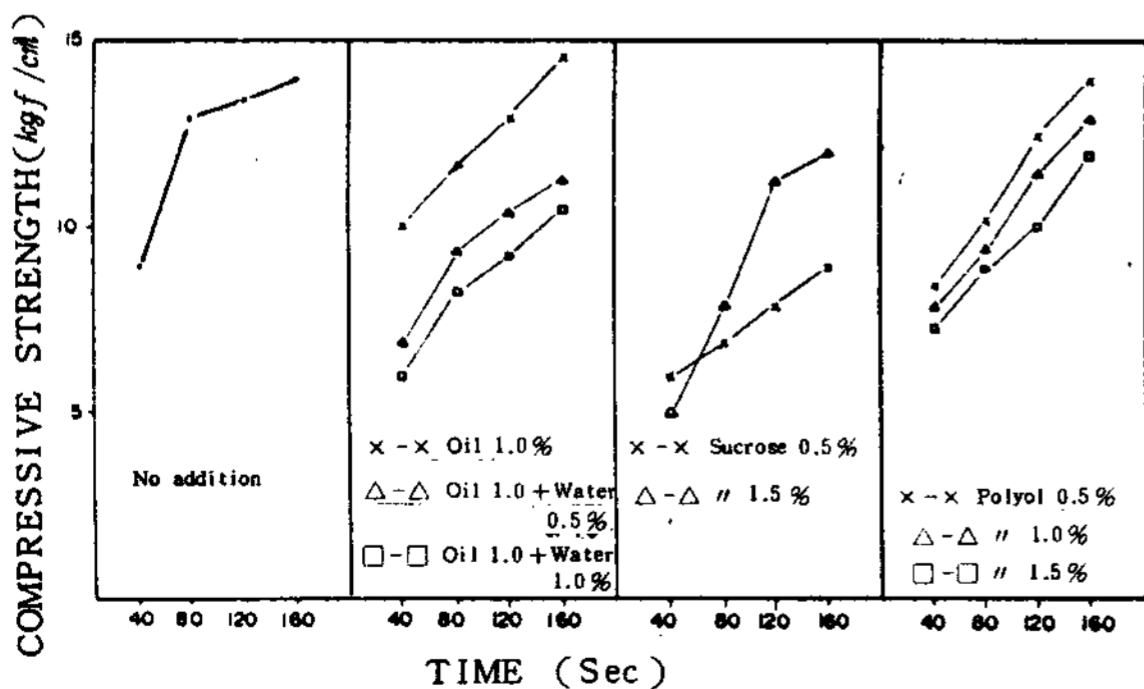


Fig.18 Influence of organic additives on as-gassed strength, developed with 6%, 2.7 mole ratio sodium silicate.

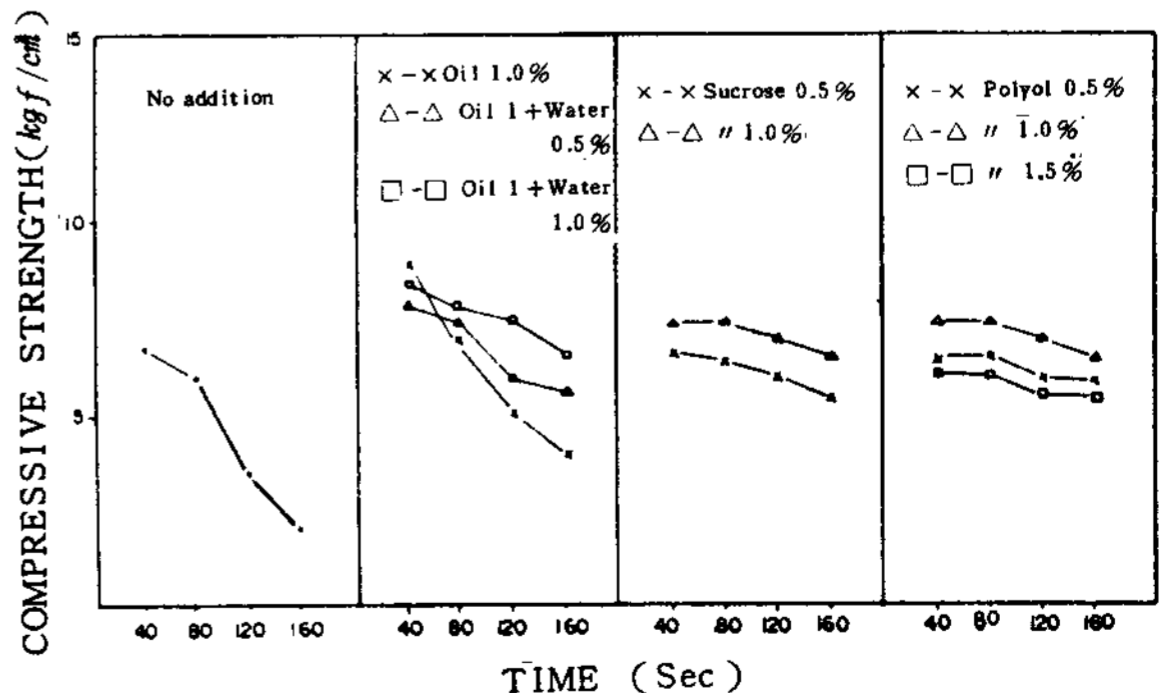


Fig.19 Influence of organic additives on as-gassed strength, developed with 4%, 3.0 mole ratio sodium silicate.

mole比가 3.0 이상인 配合砂는 어느 配合量에서도 약간의 强度增加現象을 가져오는 것을 보여준다. 그러나, 水分이 添加된 것은 oil 만의 것보다 높은 over-gassing 抑制效果를 갖는다. 이는 앞절의 水分의 영향이 보여주는 결과와 같다.

2) Sucrose

Sucrose 는 高 mole比 珪酸소다 粘結劑에서 多少의 over-gassing 現象을 더디게 하는 效果는 있으나, 전반적으로 壓縮强度를 낮추는 현상이 있다. 添加量이 증가하면 少量 添加한 경우보다 强度가 올라 가는 경향을 보여주고 있으나 어느 경우도 粘結劑가 충분한 gel 을 形成하면서 나타낼 수 있는 强度까지는 미치지 못한다. 添加量이 증가하면서 珪酸소다의 脫水硬化反應時 形成하여 주므로 多少의 强度의 增加效果를 갖는 것으로 生覺된다.

3) polyol

mole比 2.7의 珪酸소다에서는 强度增加效果를 가져오지 못한다. 그러나 mole比가 3.0 이상인 珪酸소다에서는 over-gassing의 防止와 强度增加에 현저한 効力을 가져온다. polyol 은 水溶液으로서 0.5~1.5% 添加될 때 gel의 形成을 도우며 脫水에 의한 粘結力에 가지기 때문인 것으로 判斷된다. 適當한 添加量은 mole比 2.7, 4%에서는 0.5%이고 珪酸소다의 配合量이 5%이상에서는 도리어 害를 가져온다. mole比 3.0에서는 모든 配合에서 0.5~1%일때가 良好한 結果를 가져온다. mole比 3.3에서는 다른 珪酸소다보다 더욱 많은 水分을 必要로 하므로 1.0~1.5% 添加하는 경우가 바람직하였다.

使用된 有機物中 sucrose 는 珪酸소다의 gel化反應을 助長하는 特性이 있어 CO₂ 吹入前에 이미 상당량

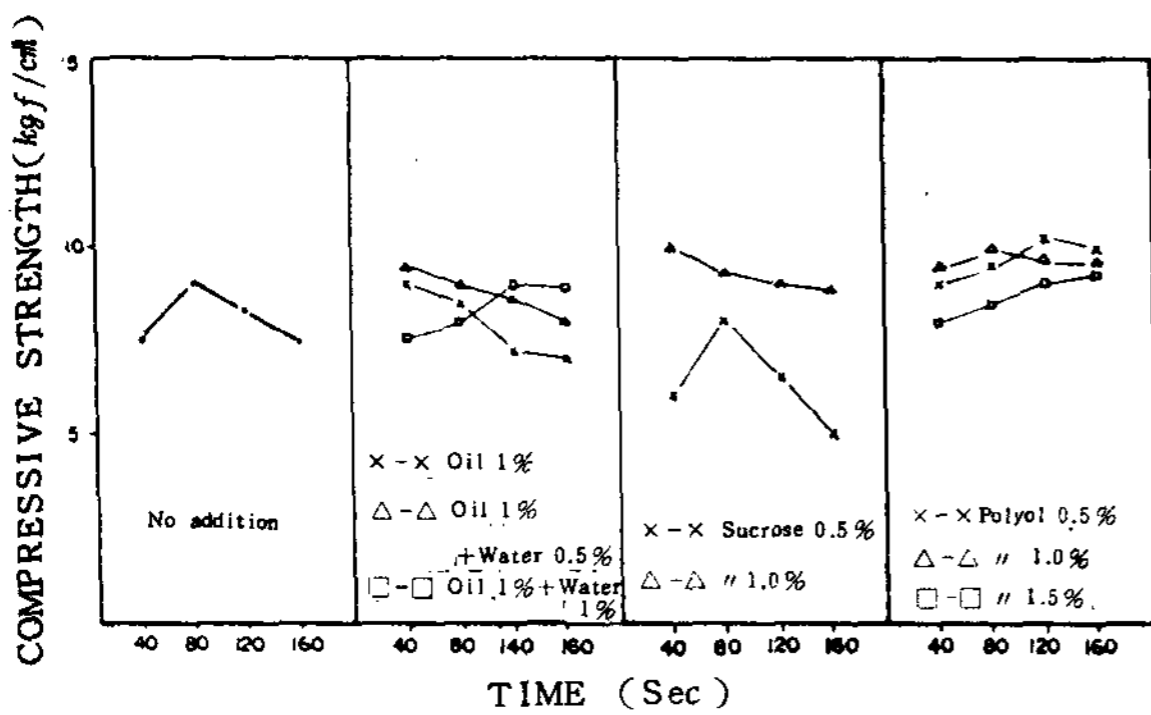


Fig.20 Influence of organic additives on as-gassed strength, developed with 5%, 3.0 mole ratio sodium silicate.

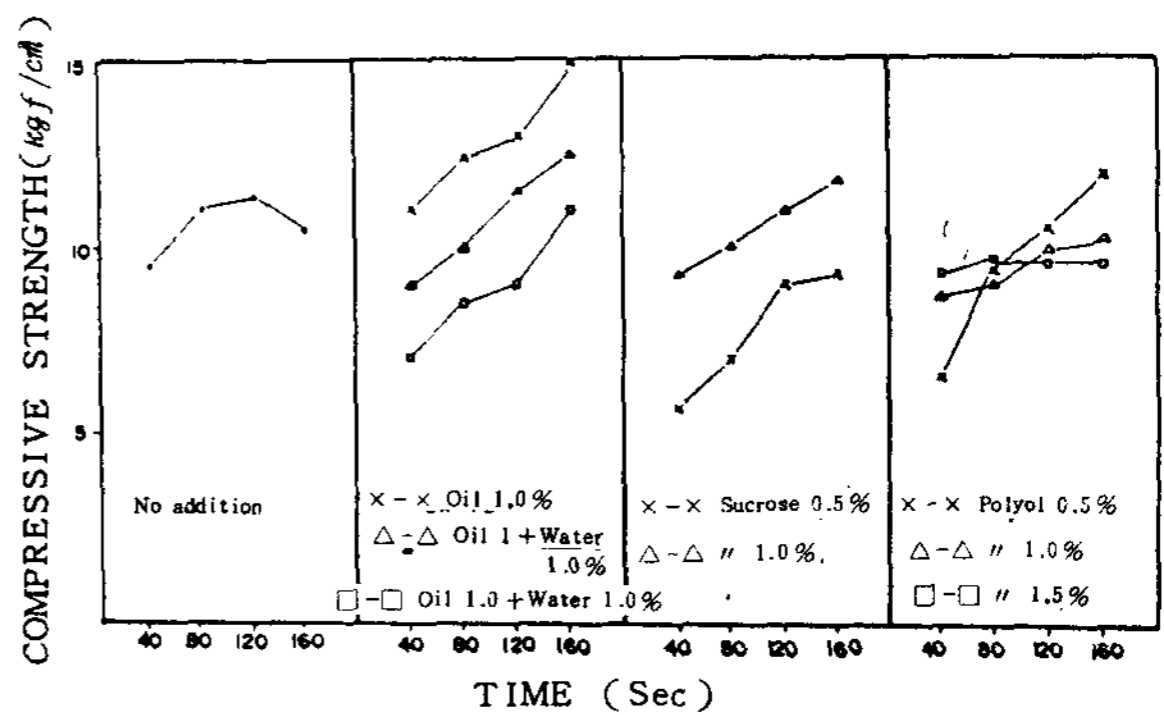


Fig.21 Influence of organic additives on as-gassed strength, developed with 6%, 3.0 mole ratio sodium silicate.

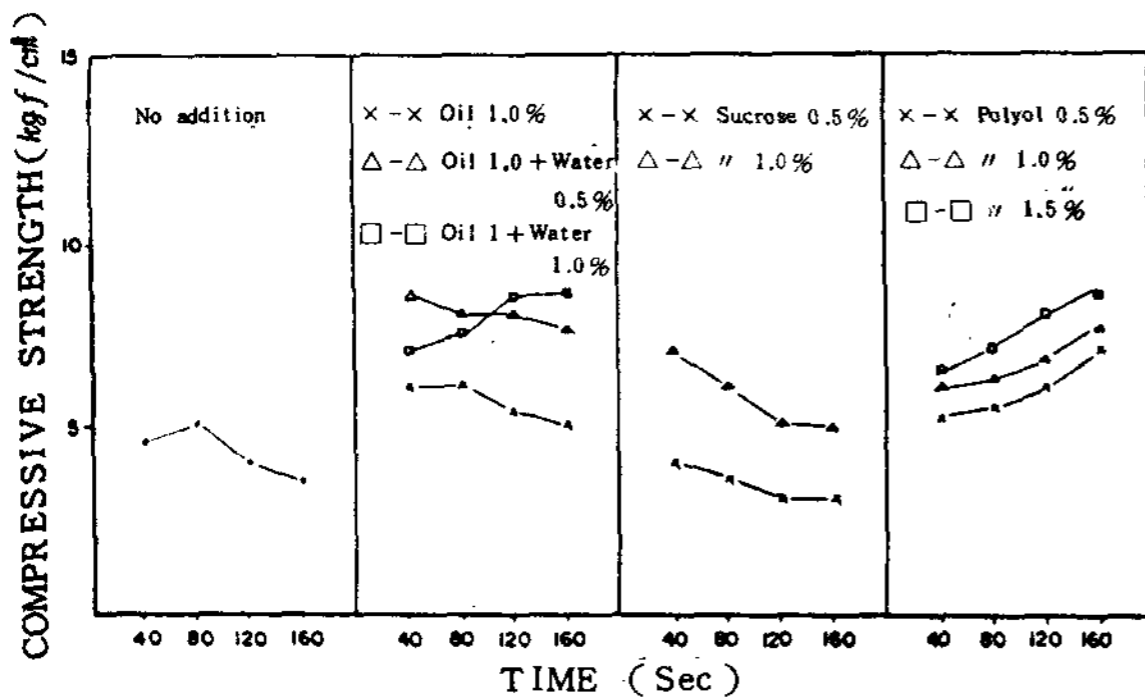


Fig.22 Influence of organic additives on as-gassed strength, developed with 5%, 3.3 mole ratio sodium silicate.

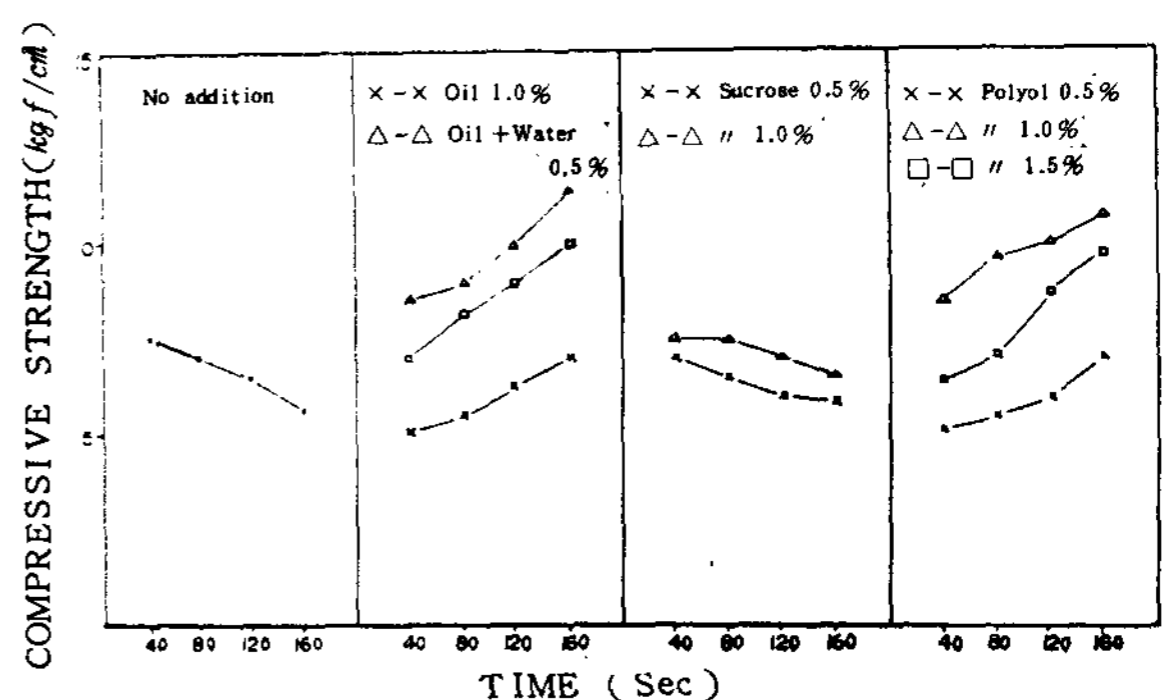


Fig.23 Influence of organic additives on as-gassed strength, developed with 6%, 3.3 mole ratio sodium silicate.

의 gel 을 形成시키는 傾向이 있다. 때문에, CO₂ 硬化 后의 強度는 떨어지고, 特히 gel 의 形成이 빠른 高 mole比의 珪酸소다에서는 可使時間을 크게 단축시키 며 造形作業을 곤란하게 하는 傾向이 있다.

oil 은 珪酸소다와 전혀 反應을 일으키지 않으므로 可使時間을 크게 연 장시켜 주며, 高mole 比珪酸소다의 over-gassing 의 抑制와 強度증대를 가져오는 效果를 가진다. 이는 gel 層의 表皮에 保護皮膜을 形成하여 水 分증발을 抑制하기 때문인 것으로 판단된다.

polyol 은 珪酸소다와 서로 反應하지 않으면서 強力 한 粘結力을 갖는 polymer 의 水溶液이므로, 水分添 加效果와 함께 보조점결제로서의 機能을 가지면서, 可 使時間延長, over-gassing 抑制 및 硬化強度向上의 主 要한 效果를 同時에 가져오는 것을 實驗結果로 확인 할 수가 있다. 따라서, polyol 은 有機物中 만족한 재 료인 것으로 생각된다.

3-3 空氣混合 CO₂ gas 의 影響

CO₂ gas 와 함께 強度가 急速하게 上昇하는 것이 珪 酸소다 配合砂의 主된 特性이다. 그러나, 配合砂를 通 過하는 CO₂ gas 의 일부만이 吹收되고 大部分은 大 氣中으로 放出된다. 이 現象은 gas 의 流量이 많아 질수록 심하게 된다. 鑄物砂를 通하는 gas 의 分布狀 態도 CO₂ gas 의 利用效率에 가장 影響을 미치는 인 자이다. 따라서, CO₂ gas 를 空氣와 混合하여 CO₂ gas 의 利用도를 높이고자 시도하였다.

mole比 2.7, 3.0 및 3.3의 珪酸소다를 5% 및 6 % 配合한 鑄物砂에 30, 50, 70 및 100% CO₂ gas 를 10l/min 의 流量으로 吹入하였을 때의 吹入時間과 壓縮強度의 關係를 Fig 24 ~ 26 에 보여준다.

mole比 2.7의 珪酸소다는, Air 의 混合率이 높을수 록 吹入時間이 길어지더라도 壓縮強度는 크게 증가하 지 않으며, CO₂ gas 混合率이 높을수록 結果는 우수하 게 나타나고 있다. 그러나, Air가 混合된 gas 는 時 間과 더불어 強度가 계속 증가하는 傾向이 있으나, 100% CO₂ 는 吹入時間이 길어지더라도 最高值에 이 른 이후에는 強度증가가 停止되는 것을 보여준다. 결과 적으로 그 이상으로 時間이 길어지면 over-gassing 現象이 나타날 것이다. 그러므로 이 경우의 珪酸소다 는 70% 混合 gas 가 가장 有利한 것으로 판단된다.

mole比 3.0인 경우는 混合 gas 는 吹入時間과 함께 漸進적으로 強度를 향상시켜주고 있다. 混合率이 50%, 70%인 gas 는 100% gas 의 경우보다 훨씬 높은 강 도를 가져오고 있다. 그러나, 效率面에서 보면 50% 인 것이 70%보다 壓縮強度에서 큰 차이를 보여주지 는 않으므로 有利하다. 配合量이 6%일때 50% gas가

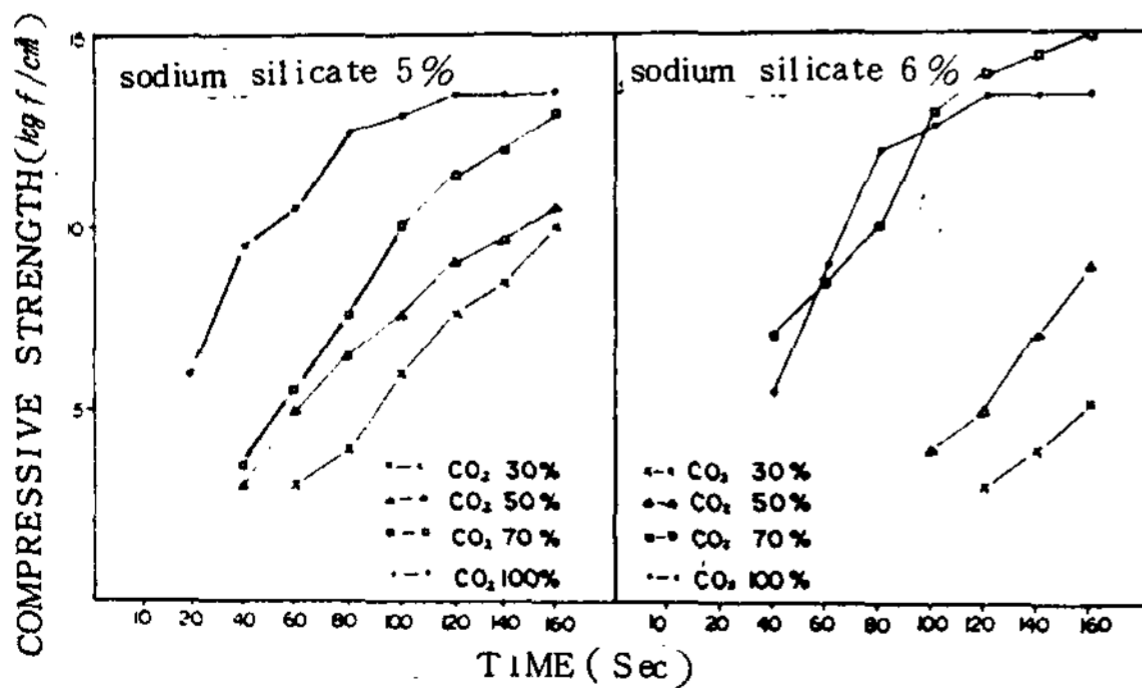


Fig.24 Influence of Air-mixed gas on as-gassed strength developed with 5% and 6%, 2.7 mole ratio sodium silicate.

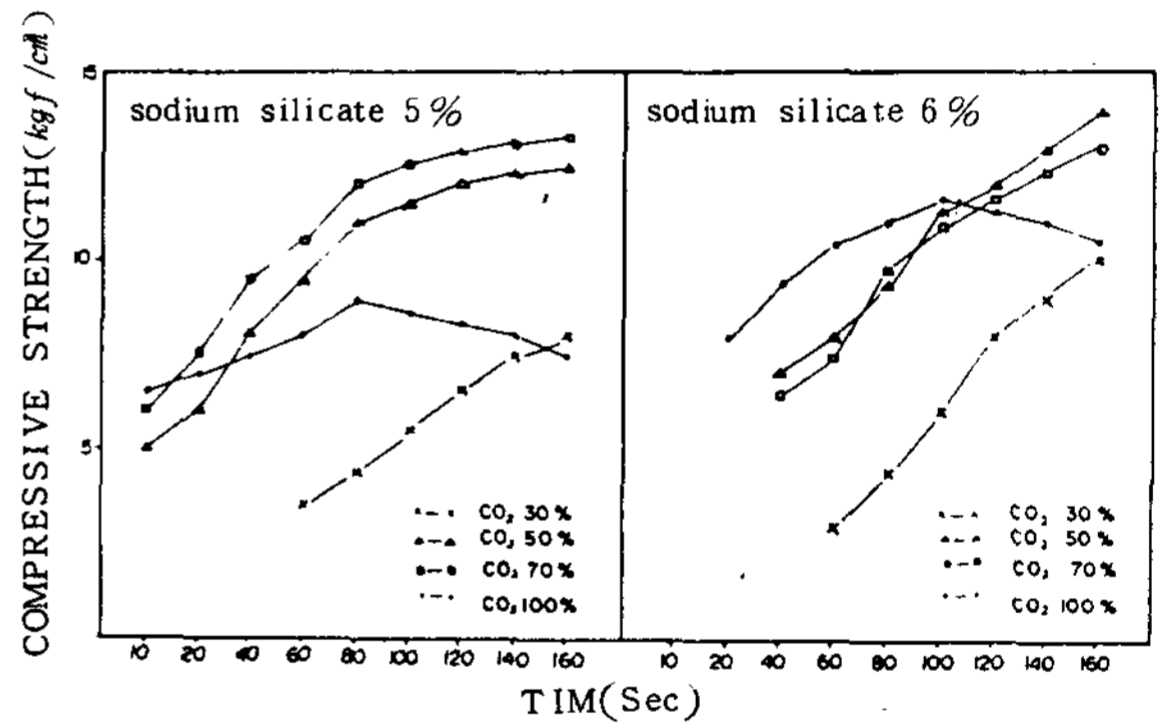


Fig.25 Influence of Air-mixed gas on as-gassed strength developed with 5% and 6%, 3.0 mole ratio sodium silicate.

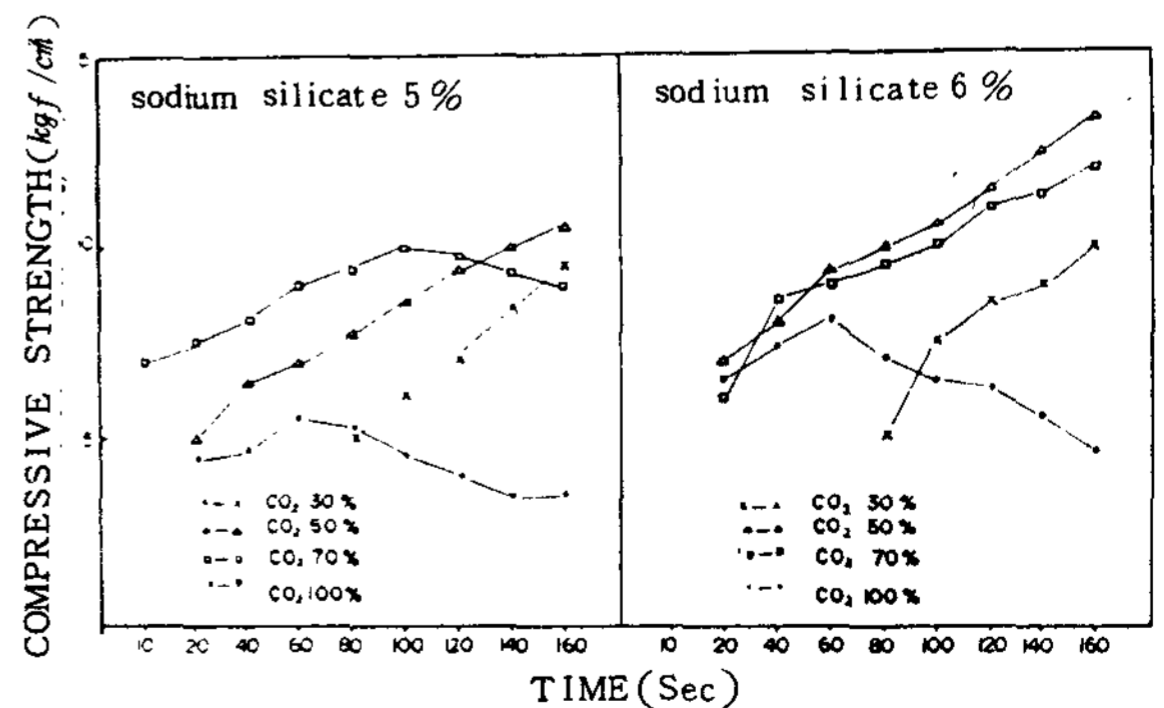


Fig.26 Influence of Air-mixed gas on as-gassed strength, developed with 5% and 6%, 3.3 mole ratio sodium silicate.

근소하기는 하나 多少의 높은 강도를 가져온다.

혼합 gas 의 効果는 3.4 mole 比에서 뚜렷하게 나타나고 있다. 혼합 gas 는 어느 경우에서도 100% CO₂ gas 보다 同一時間吹入에서 壓縮強度가 높은 것을 볼 수 있다. 70% gas 는 最后強度가 낮고 珪酸소다 5% 配合의 試料에서는 over-gassing 現象도 나타나고 있다. 그러므로 效率에서 50%의 gas 가 우수하다.

그림 2.7 은 3.0 mole 比와 3.4 mole 比의 珪酸소다를 5%씩 配合하고 polyol 을 添加한 鑄物砂에 대하여 50% 혼합 gas 를 通過시켰을때 壓縮強度와 時間 과의 關係를 나타낸 것이다. 두 경우의 鑄物砂는 어느 것도 100% gas 의 吹入時間보다 낮은 強度를 보여준다.

高mole 比의 珪酸소다를 配合한 鑄物砂의 強度를 使用可能한 程度까지 높이기 위하여는 ① 配合量을 많이하거나 ② gas 初期의 Viscosity 急上昇現象의 抑制에 의한 溶液內의 gas 吹入量의 증가를 도모할 必要가 있음을 앞절의 實驗結果에서 알았다.

高mole 比의 珪酸소다는 低mole 比의 것과는 다르게 gas 吹入과 同時에 珪酸소다의 viscosity 는 急上昇하여 硬化가 신속하게 진행된다. 따라서, Silica Gel 의 경화막의 影響을 받아 그 이상의 gas 의 吹收를 방해당하므로 경화막의 두께는 얇게 되고, 그 內側은 未反應의 狀態로 남아 있게 될 것이다. 이로 인하여, 最經強度는 낮게 나타나게 될 것이다. 硬化進行速度는 mole 比가 높을수록 gas 의 流量이 많을수록 빠르고, 얻어지는 강도는 낮아진다.

CO₂ gas 를 稀釋하여 使用하면, 單位時間當 gas 流量을 減少시키는 效果와 함께 鑄型內의 gas 分布를 均一化하는 二重의 效果를 가져올 수 있다. 이러한 效果

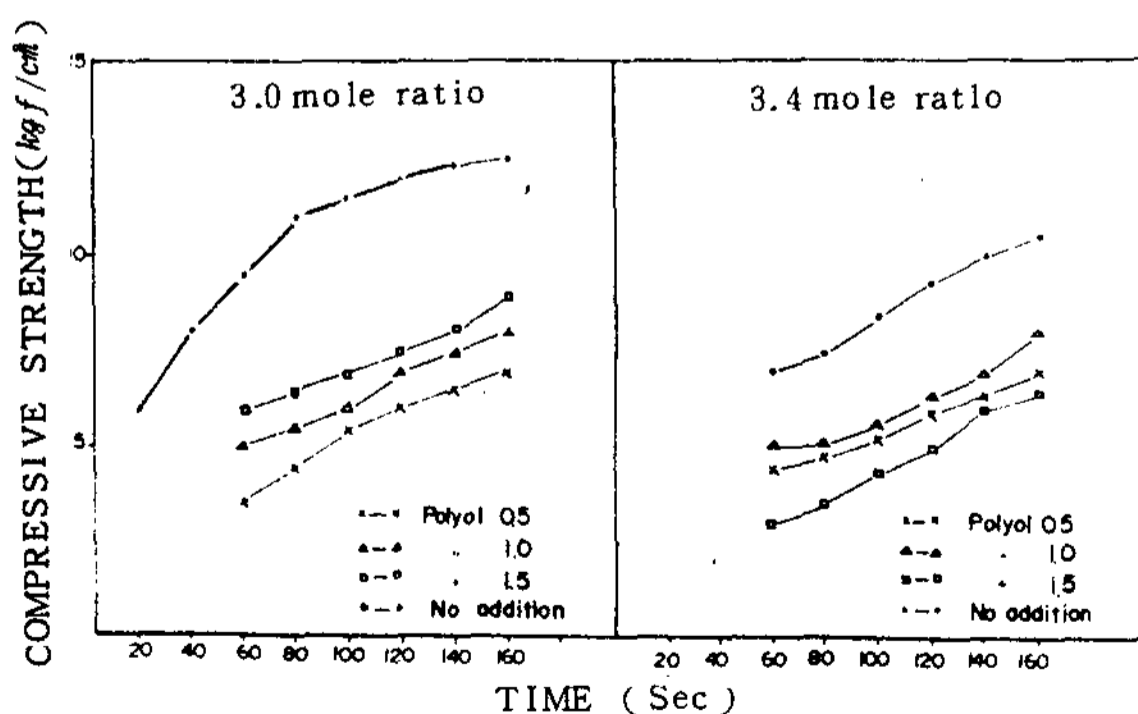


Fig.27 Influence of Air-mixed gas on as-gassed strength, developed with 5%, 3.0 and 3.3 mole sodium silicates containing polyol.

에 의하여 高mole 比 珪酸소다의 配合砂에서 溶液의 Viscosity 上昇速度를 완화하면서 鑄型全體에 gas 吹收量을 많게할 수 있다.

이때문에 強度는 上昇하고, 稀釋에 의한 gas 의 有效率을 높일 수 있다. 그러나, polyol 을 添加하면 珪酸소다의 初期 viscosity 를 低下시키고, 혼합 gas 의 CO₂ 流量減少에 의하여 viscosity 上昇速度가 더욱 늦어지므로, 強度上昇이 더디게 나타나는 것으로 판단된다.

3-4 經時強度變化

珪酸소다인 粘結劑의 硬化機構는 매우 복잡하여 CO₂ 紗의 強度는 放置中에 時間의 經過와 함께 變化한다. 이 變化는 粘結劑의 物理的인 脫水反應의 繼續에 기인한다. 強度變化程度는 主로 粘結劑의 mole-ratio 配合砂의 粘結劑濃度 및 CO₂ gas 와 反應時間등 影響을 받으며 大氣의 濃度和 溫度도 重要하다.

1) mole 比의 影響

Fig 28 은 各各 다른 mole 比의 珪酸소다를 5% 配合하고, 60 秒間 CO₂ gas 를 吹入한 試片의 放置強度를 나타낸다. 經時強度는 24 時間까지는 漸次 減少하나 그 以後는 다시 回復되는 것을 보여준다. mole 比가 낮을수록 強度回復는 急速하게 일어나고, mole 比가 높을수록 硬化強度가 낮고 뚜렷한 強度回復이 일어나지 못하는 것을 알 수 있다. 이러한 強度回復現象은, CO₂ gas 를 短時間 吹入하였기 때문에 充分한 硬化反應이 일어나지 않은 狀態에서 硬化膜內側에 殘存하는 未反應 珪酸소다의 影響으로 分解되었던 Silica gel 이, 時間의 經過와 함께 계속하여 일어나는 水分의 蒸發로, 再重合되기 때문인 것으로 判斷된다. 그러나, 強度增加가 mole 比에 따라 차이가 있는 것은 이들의 硬化機構와 特性에 차이가 있기 때문이다. 즉, 硬化進行이 더딘 低mole 比의 珪酸소다는 水分의 蒸發과 함께 硬化反應이 繼續되어 두꺼운 彈力性의 Silica gel 膜을 形成하나 mole 比가 높을수록 硬化가 迅速하지만 gel 의 Net-Work 사이에 殘留하는 水分의 蒸發로 容易하게 彈力을 잃고 崩壞된다는 것은 前節에서 考察하였다.

2) 添加劑의 影響

Fig 29~31 은 2.7, 3.0 및 3.4의 mole 比인 珪酸소다 5%에 有機物을 加한 試片의 經時強度變化를 나타낸 것이다. 有機添加劑의 放置強度에 미치는 영향은 그 종류에 따라 그 특징을 다르게 나타내고 있다.

Oil 은 放置強度를 多少 向上시키거나, 強度變化를 완화하여 72 時間 經過한 試片의 強度는 添加하지 않은

鑄物砂보다 높아지고 있다. 時間經過에 따라 重量減少가 다른 경우보다 많은 것은 水分의 蒸發과 함께 Oil 自體의 氣化가 추가되기 때문으로 생각된다.

그러나, Oil은 Oil film 形成으로 蒸發을 防害하여 Silica gel의 彈性을 오래 유지하기 때문인 것으로 볼 수 있다.

Sucrose는 時間이 經過함에 따라 水分이 어느 程度 減少하지만, 그 以上 경과되면 반대로 增加하는 경향을 가진다. 이 水分의 增加는 Sucrose의 吹溫特性에 기인하는 것으로 판단된다. 이러한 吹溫은 Silica gel의 再分解를 일으키고 放置強度는 크게 떨어지는 것으로 判斷된다. 따라서, Sucrose는 도리어 有害하다.

polyol은 水分이 감소함에 따라 彈力이 높은 粘結

film을 形成하여 Silica gel의 強性を 거의 維持하게 하는 것으로 사료된다. polyol은 接着劑로 쓰이는 재료로서 強力한 接着力과 함께 높은 彈性을 가지는 것이 特徵이다. 이러한 特性으로 polyol은 硬化初期의 壓縮強度를 더욱 높이거나 長時間 지속시키는 效果를 가지는 것으로 生覺된다. 試驗結果에서도 그것을 쉽게 理解할 수 있음을 보여준다.

Fig 32와 Fig 33은 mole比 3.0 및 3.3의 珪酸소다와 함께 polyol을 添加한 鑄物砂에 50% CO₂ gas를 120秒 吹入하여 만든 試片의 經時放置強度變化를 나타낸 것이다. 時間이 경과함에 따라 放置強度는 약간 증가한다. gas吹入에 따른 硬化強度는 Fig 30과 Fig 31의 경우와는 強度變化 양상이 다르게 나타나는

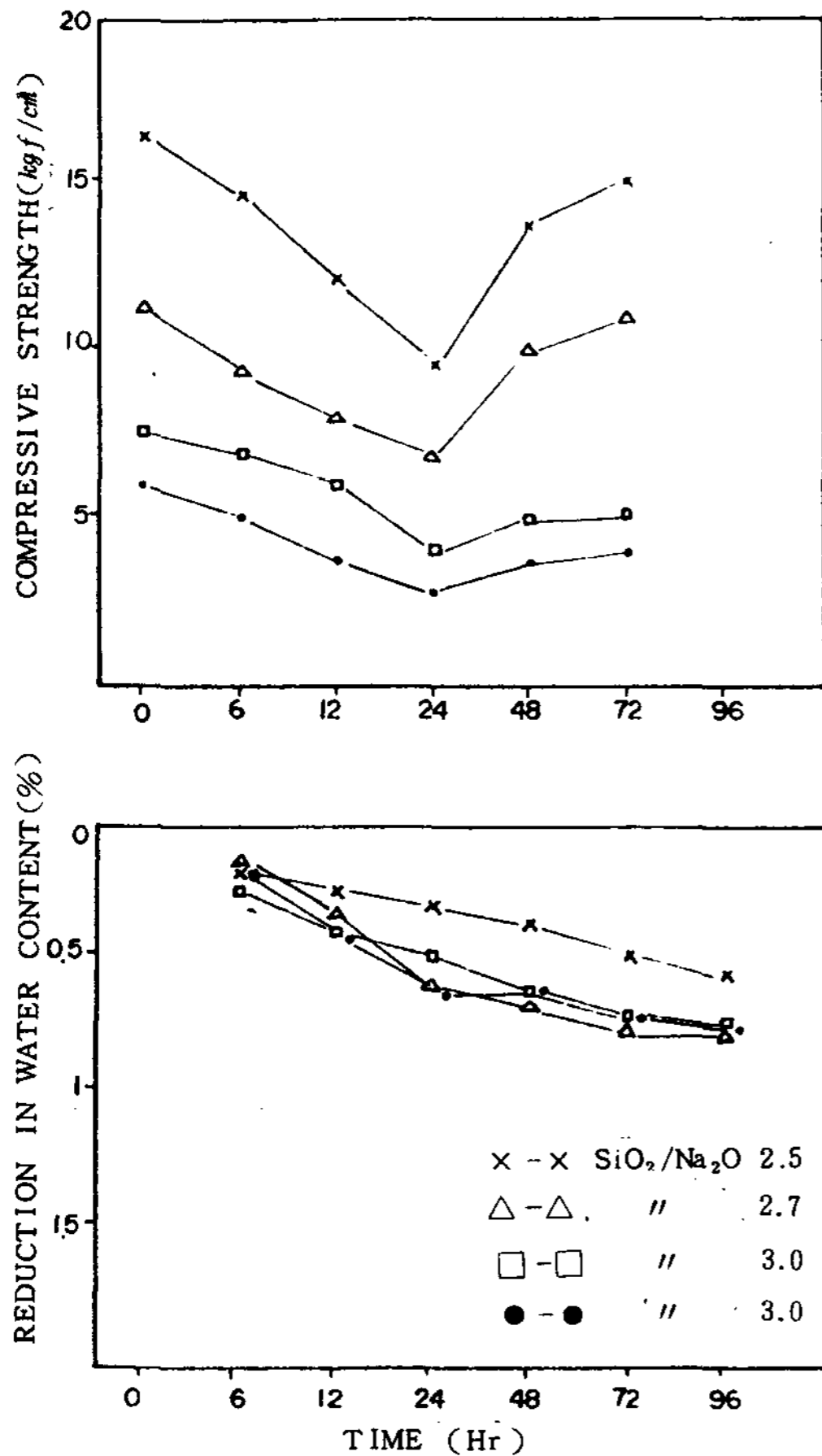


Fig.28 Influence of mole ratio on strength variation and water content reduction during storage in mixture with 5% Binder at 25 °C and 85% Humidity.

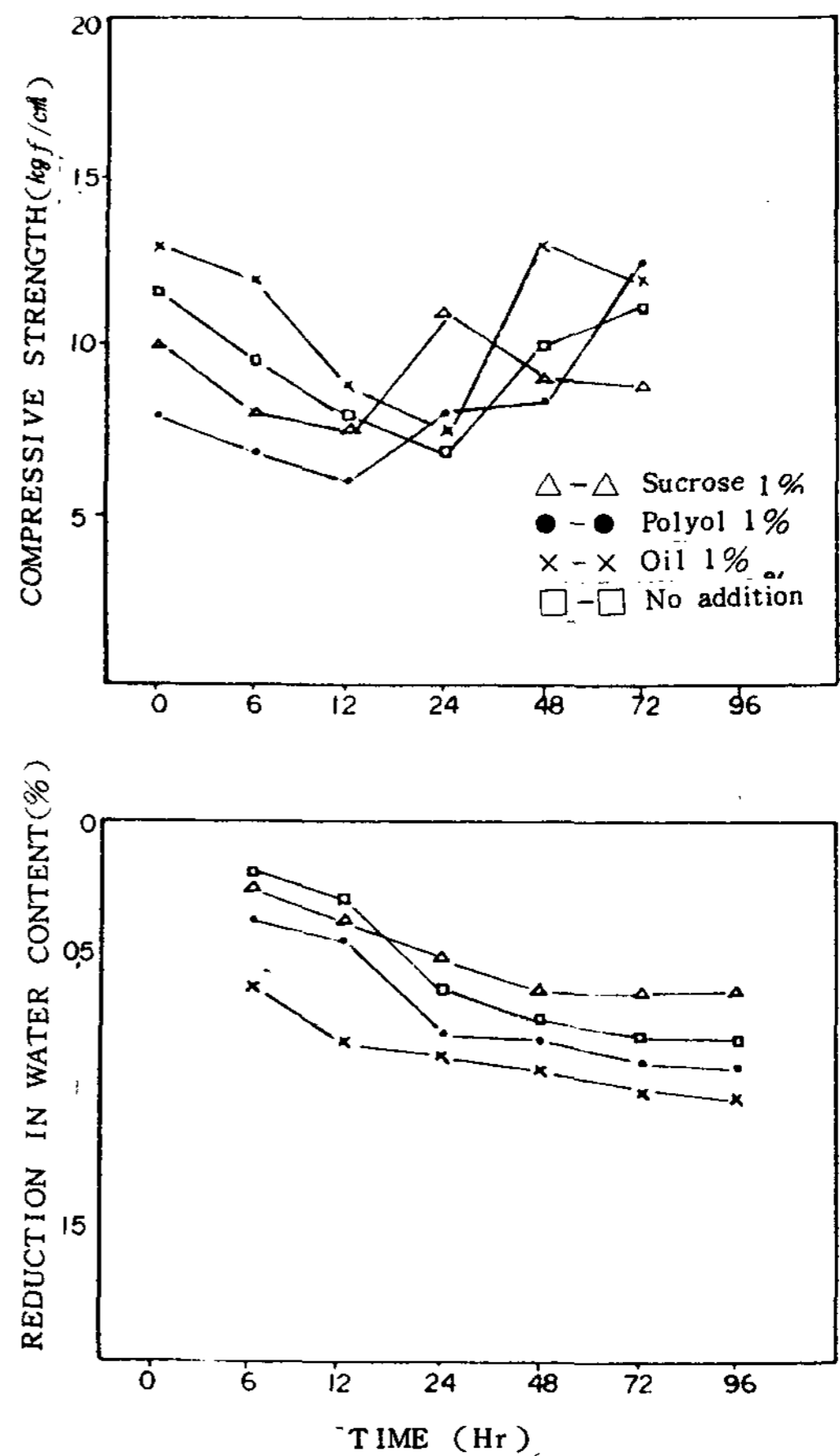


Fig.29 Influence of additives on strength variation and water content reduction during storage in the mixture with 5% 2.7 mole ratio sodium silicate.

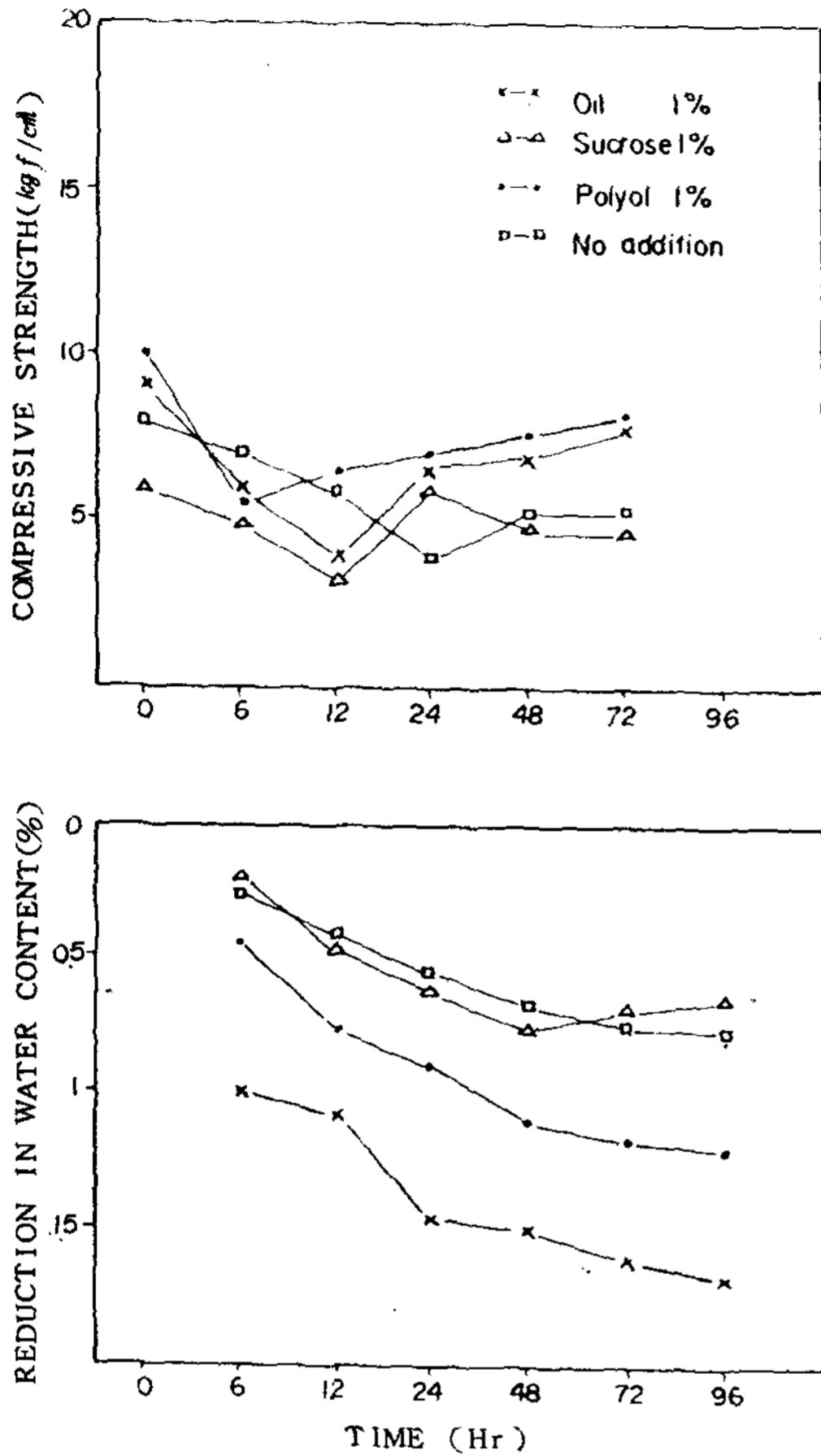


Fig.30 Influence of additives on strength variation and water content reduction during storage in the mixture with 5% 3.0 mole ratio sodium silicate at 25°C and 85% humidity.

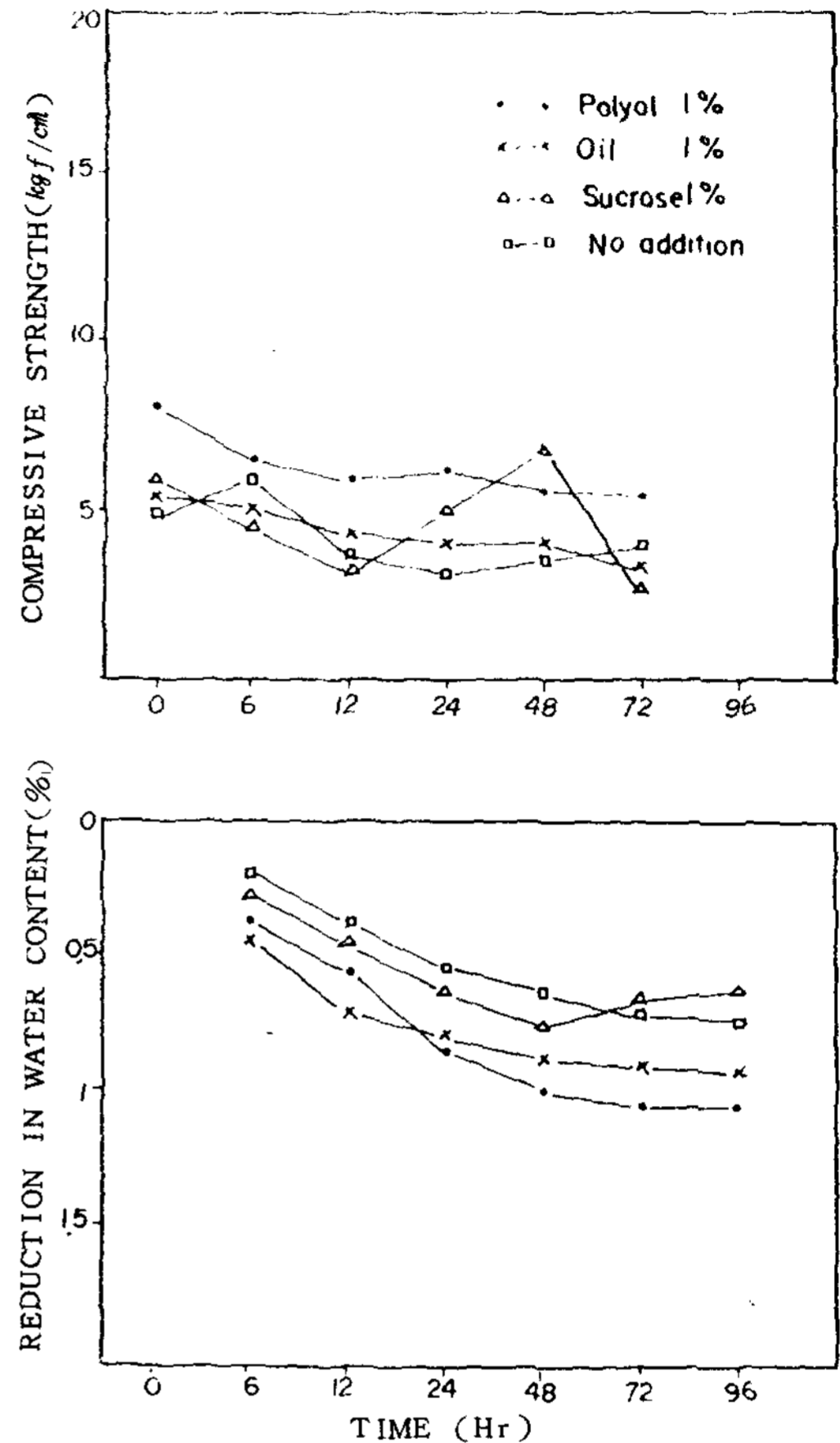


Fig.31 Influence of additives on strength variation and water content reduction during storage in the mixture with 5% 3.3 mole ratio sodium silicate at 25°C and 85% humidity.

것을 알 수 있다. 즉, 초기경화강도가 높으면 經時強度 근소하게 감소하고, 초기경화강도가 낮으면 그 반대로 증가하는 경향을 보여준다. mole比 3.0 이상의 珪酸소다와 같이 gassing을 길게 하여야 하는 경우는, polyol을 添加하고 약 50% CO₂ gas를 吹入하여 over-gassing을 防止하면서 吹入強度를 多少 낮게 하고, polyol의 強度증대효과를 가지게 하는 것이 바람직하다.

4. 結 論

本 研究 SiO₂/Na₂O 2.7 이상인 高 mole比의 珪酸

소다를 粘結劑로 使用한 CO₂ process를 만족하게 適用할 수 있는 方案을 提示하고자 한것으로 다음과 같은 結論을 얻었다.

1) 高 mole比 珪酸소다의 配合砂가 CO₂와 함께 強度를 增加시키는 速度는 SiO₂/Na₂O比의 증가와 함께 증가하고, 최대강도는 配合量과 함께 증가한다. 취급 가능한 主형강도 (8 kg/cm²)를 얻기 위한 配合量은 mole比 2.7에서는 4%, mole比 3.0에서는 5%, 그리고 mole比 3.3에서는 6%이었다.

2) 高 mole比의 珪酸소다를 配合한 鑄物砂에서 보다 좋은 鑄型強度를 얻기 위하여는 精確한 SiO₂/H₂O의 比率이 必要하다. 5%의 3:1 mole比, 또는 6%의 3.3:1 mole比 珪酸소다를 配合한 鑄物은 1%

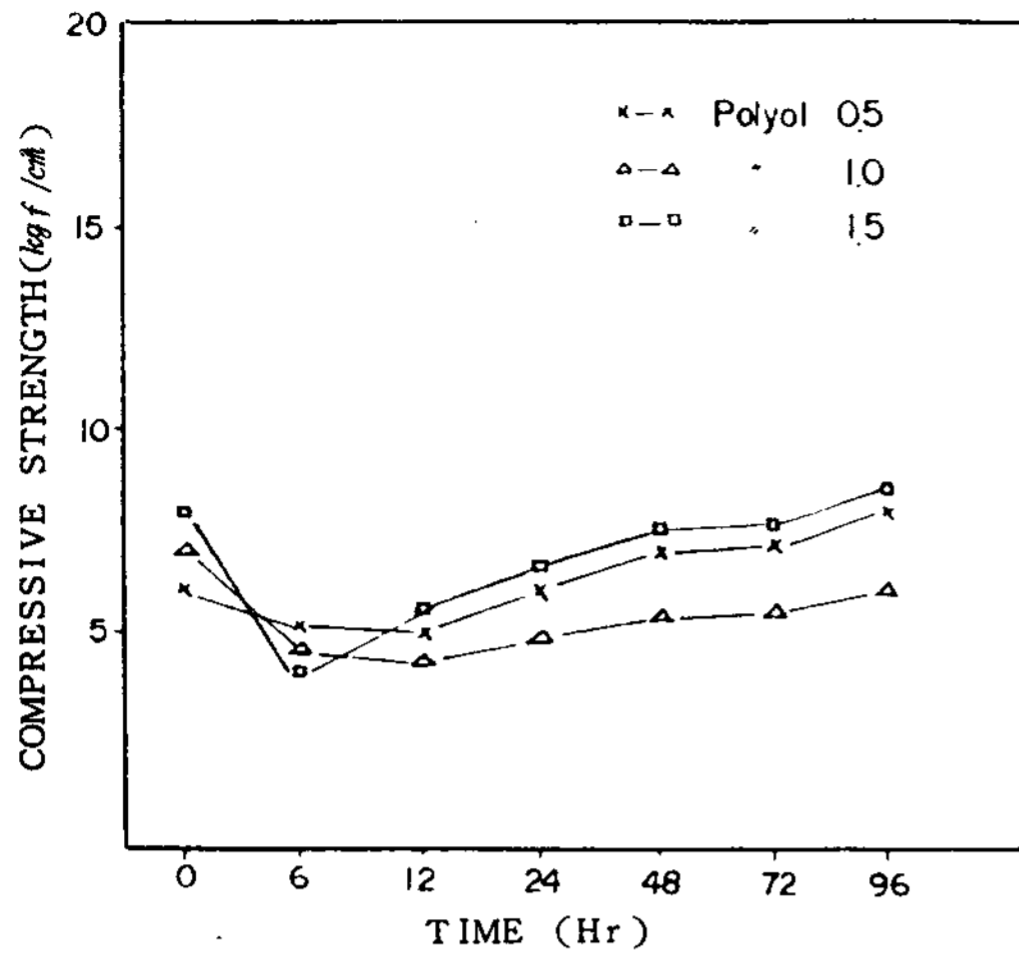


Fig.32 Influence of polyol content on strength variation during storage in the mixture with 5% 3.0 mole ratio sodium silicate and 50% gas blown 120 sec (25°C and 85% Humidity)

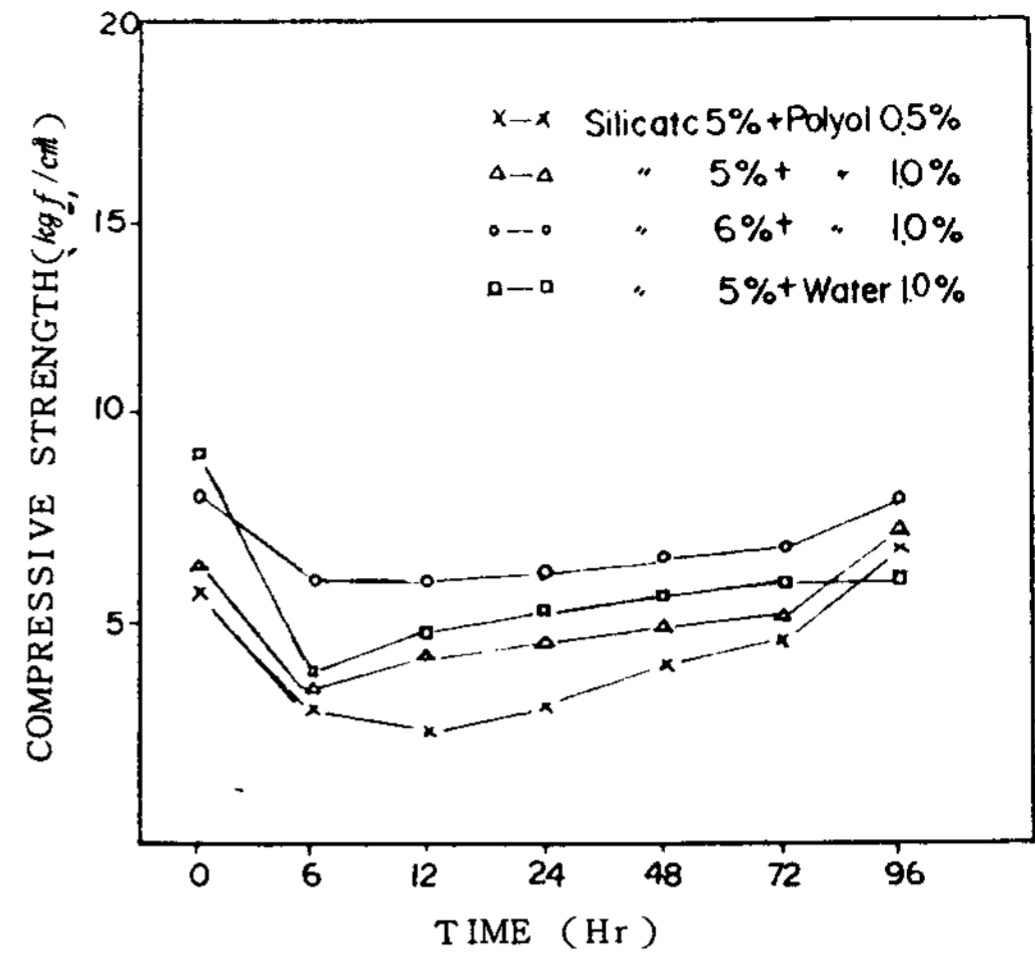


Fig.33 Influence of polyol content on strength variation during storage in the mixture with 3.3 mole ratio sodium silicate and 50% gas blown 120 sec. (25°C and 85% Humidity)

의水分添加로서 gas吹入時間과 함께 最高에 가까운 強度를 維持하였다.

3) 3:1 以上の mole比를 갖는珪酸소다를 사용한鑄物砂의硬化強度는 gas吹入時急速한 gel形成과 CO₂吹收率의減少로極히制限을 받으며, mole比가 높을수록 그程度는 심하고 over-gassing 現象이 짧은吹入時間에서 쉽게 나타난다. Oil, sucrose 및 polyol 같은 액상유기물의 적정량첨가는 効果的이고, 특히 1~1.5%의 polyol 添加는 顯著한 改善效果를 보였다.

4) 高mole比의珪酸소다를配合한鑄物砂의經時強度는容易하게變化하여, 그變化程度는 mole比에 따라決定된다. 그러나, mole比 3:1 以上の粘結劑가配合된鑄物砂에서는 Oil이나 polyol은 이影響을 억제하는 效果가 있으며, 특히 polyol은 硬化強度를維持하는데 뚜렷한 效果가 있었다.

5) CO₂ gas吹入時의有效率은 CO₂를空氣와混合稀釋함으로써 顯著하게 最高의 強度와 함께 gas의有效率을 크게 增加시켰다.

References

1. A Tibber; Foundry Trade Journal, Vol. 100(1956)

No 2057

2. D.V Atterton; The Carbon Oxide Process, AFS Transaction, Vol. 64(1956) P.14-140
 3. COWLES, R.J.; Optimum CO₂ moulding formulations of sodium silicate sand; Modern Castings, Vol. 36. September (1959), 91-114
 4. PETRZELA, L. and GAJDUSEK, J.; The CO₂ Process, Modern Casting, Vol. 41. February(1962), 67-87
 5. TAYLOR, D.A.; CO₂ Process improvements, Modern Casting, Vol. 40. September (1961), 125-132
 6. THOMPSON, R.N.; Practical to the CO₂ Process, Foundry Trade Journal, Vol. 117. November(1964). 649-663.
 7. HORSEIELD, G.; Production development of the CO₂ Moulding Process in steel founding, Foundry Trade Journal, Vol. 21. October(1966). 473-884 and 485-486
 8. MIDDLETON, J.M.; Technical control of steel foundry moulding materials, British Foundryman, Vol. 54, December (1961). 513-525.
 9. ZIEGLER, R. and HAMMER, G.; Investigation of CO₂ process-factors influencing compressive strength, Foundry Trade Journal, Vol. 101, July(1956). 85-87.
 10. MARTIN, G.J.; The CO₂ process-some practical aspects of the gassing operation, Foundry Trade Journal.

- Vol. 130(1971) 583-586 and 589-594.
11. PETTY, K.J.; The control of carbon dioxide CO₂ silicate process, British Foundryman, Vol. 64(1971), 456-461.
 12. LANGE, E.A. and MOREY, R.E.; Sodium Silicates for the CO₂ Process, Modern Castings. Vol. 34. July (1958), 41-49
 13. WULFF, C.E.; Investigation of the hardening of sodium silicate bonded sand, Modern Casting, Vol. 33. March(1958), 81-85
 14. BINDERNAGEL, I.; Influence of humidity and length of storage upon the Compression strength of cores Produced by CO₂ Process, Giesserei, Vol. 47, August (1966), 423-427.
 15. PILINSZKY, G.VON; Recent developments in the CO₂ Process using synthetic resins, Giesserei, Vol. 52, February(1965), 67-70
 16. WORTHINGTON, R.; The silicate-carbon decxide bond' Pant 5. "The effevt of storage on the bond, Iron and steel, Vol. 40, June(1967), 261-264
 17. MIDDLETON, J.M. and BOWNES, F.F.; The Knock- out properities of CO₂ Process core mixtures, British Foundryman, Vol. 57, Aprill(1964), 153-166
 18. SAPKAR, A.D.; Effect of additives on the retained strength of a 4per cent sodium silicate bonded sand, British Foundryman, Vol. 54, October(1961), 436-439
 19. STARR, C.; BNF Process-34, a breakthrough on break- down, Foundry Trade Journal, 1965. 119, August(1965), 244-245
 20. 日刊工業新聞 鑄造技藝講座, Vol. 9(1968), 21-22
 21. WORTHINGTON, R.; The Silicate-carbon dioxide bond
Part 1. Some Preliminary observations, Iron and steel, Vol. 39. May(1966), 176-180
 22. Part 2. The mechanism with 2.0:1 sodium silicate, Iron and steel, Vol 39. June(1966)
 23. Part 4. The advantages of higher ratio silicates, Iron and steel, Vol. 39, November(1966), 523-528
 24. Donald S. Cram; Organic Chemistry, McGrow-hill, 511-12, 601.
 25. F.W. Billnileyer; Polymer science(1962, 407-9)
 26. 牧口利貞; 鑄物 36卷 第3號(1963), 237-239
 27. J.G. Vail; Soluble Silicate Vol. II. (New York Reinold Publishing Corp, 1952)
 28. Towland et al; Structure of macromolecules at Liquid-Solid Interfaces Washington D.C American Aemical Sociatv. 1965)