

## SO<sub>2</sub> 법

崔 昌 鈺

### 1. 서 언

SO<sub>2</sub>법은 후란수지를 점결제로 한 주물사를 조형한 후 SO<sub>2</sub>가스를 취입 하므로 상온에서 순간적으로 경화하여 주형을 생산하는 방법으로서 1971년 프랑스 S.A.P.I.C.에 의하여 처음으로 알려진 가스경화성주형법인 cold box 법의 일종으로서 이를 furan cold box process 또는 Hardox Process라고도 부르고 있다.

SO<sub>2</sub>법은 후란계수지를 사용하는 점에서 후란자경성주형법과 가스를 사용하는 점에서 CO<sub>2</sub>법이나 cold box 법의 양 특징을 갖고 있다. 즉 후란자경성주형법은 인력, 자원 빛 에너지 절약, 생산성향상, 고품질주물, 산업폐기물감소 등의 특징과 cold box 법은 shell molding 법의 대체를 포함하여 고생산성, 에너지절약, 가사시간등의 합리화 원가절감들의 방법으로 이용되는 것으로 종래 cold box 법은 우레탄제점결제이나 SO<sub>2</sub>법은 후란계점결제를 사용한다.

SO<sub>2</sub>법의 실시권 취득 상황을 나타내면 표1과 같다.

표. 1 SO<sub>2</sub> 법 실시권 취득 상황

명 청	국 명	회 사 명
Hardox	프 랑 스	S. A. P. I. C.
Hardox	일 본	花王 Quaker(주)
Hardox	서 독	Huetten-Albertus
Hardox	이탈리아	Dottg, Cavenaghi
Insta-Draw	미 국	Core-Lube
So-fast	영 국	Borden Ltd
So-fast	영 국	North West Alloys

### 2. SO<sub>2</sub>법의 특징

SO<sub>2</sub>법은 후란자경성주형법과 cold box 법의 양 특징을 갖인 생산성증대 및 품질향상등과 같은 많은 이점을 갖인 주형제조법으로 다음과 같이 알려지고 있다.

- 1) 가스의 침투가 빨라 반응이 빠르며 경화가 확실하다.
- 2) 혼련후 주물사의 가사시간이 길며 분위기 (온도, 습도등)의 영향이 적다.
- 3) 미세한 입자의 주물사도 사용이 용이하며 vent hole의 간략화가 될 수 있다.
- 4) 혼련사의 유동성이 우수하고 혼련시 악취등이 없으며 건강에 무해하다.
- 5) 가스발생량이 적으므로 가스결함이 적다.
- 6) 경화후 주형의 강도가 대단히 높다.
- 7) 첫수정도가 양호하고 용탕의 회수율이 향상된다.
- 8) 주물표면이 미려하고 결함이 적다.
- 9) 주입후 주형의 붕괴성이 우수하며 후처리작업이 용이하다.
- 10) 경합금이나 동합금주물에서도 붕괴성이 우수하다.
- 11) 회수사의 재생, 재이용이 용이하고 간단한 설비로서 실시 할 수 있다.

한편 SO<sub>2</sub>법에 사용하는 점결제 및 경화기구, 경화성능은 후란자경성주형법과 같으며 다른점은 SO<sub>2</sub>법은 혼련시에는 경화제를 첨가하지 않고 조형후 SO<sub>2</sub>가스를 취입하므로 경화제를 주형내의 반응으로서 순간적으로 생성시켜 경화하는 것이다. 따라서 SO<sub>2</sub>법은 가사시간이 길다.

SO<sub>2</sub>법의 반응경로의 일례를 나타내면 그림 1과 같다. 그림1에서 보인바와 같이 과산화물이 SO<sub>2</sub>를 산화하여 경화제를 만들어서 후란수지와 반응하여 경화하게 된다.

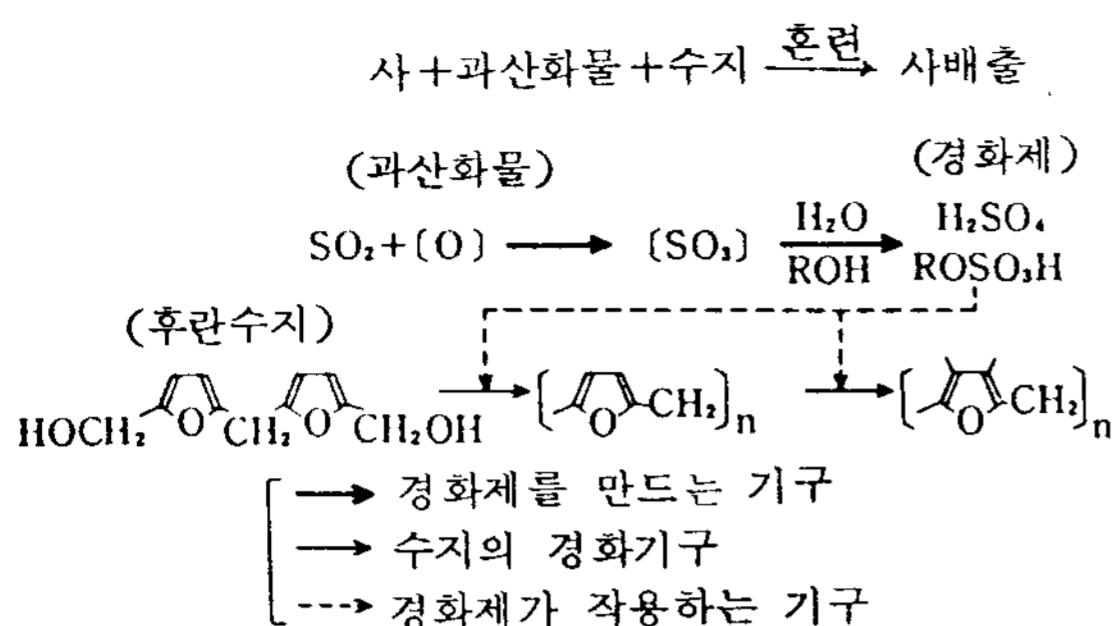


그림. 1 SO<sub>2</sub>법의 반응경로 일례

### 3. 기본조작

### 3-1 SO<sub>2</sub>법의 사용재료

SO<sub>2</sub>법의 사용재료를 후란자경성주형법과 비교하면 표2와 같다.

따라서 후란자경성주형법에서는 규사이외에 후란계수지와 무기산 또는 유기산을 경화제로 사용하고 있으나  $\text{SO}_2$ 법에서는 후란계수지와 경화제로서

과산화물과 아황산가스를 사용하고 있다.

### 1) 수지

점결제인 수지는 후란자경성주형법에서 대표하는 산경화성수지는 모두 점결제로 사용 할 수 있으므로 구조, 조성에 의하여 분류하면 표3과 같다.

후란자경성주형법에서는 현재 고급후란수지가 품질, 성능등 여러가지 이유에서 주류를 이루고 있는 것과 같이 SO<sub>2</sub>법에서도 고급후란수지가 이용되고 있다.

## 2) 과산화물

과산화물은 -OO- 결합을 갖는 산소가 과잉으로 있는 상태의 강한 산화제이다. 과산화물을 구조, 및 특성에 의하여 분류하면 표4 와 같다.

과산화물은 통상, 열, 충격, 금속, 산, 알카리에 민감하여 급격한 분해를 일으키기 쉬운 성질을 갖고 있으므로  $\text{SO}_2$ 법용 과산화물도 이점 충분한 주의를 필요로 한다.

### 3) 아황산가스

$\text{SO}_2$ 는 제지, 섬유, 식품, 금속, 화학업계등 산업적으로 광범위하게 이용되고 있는 가스이다.

표. 2 후란자경성주형법과 SO<sub>2</sub>법의 주형인재료 비교

	후 란 자 경 성 주 형 법	$\text{SO}_2$ 법
사 입 자	규 사	규 사
점 결 제	후란수지 : 산촉매로써 탈수축합을 하는 산경화성수지	후란수지 : 산촉매에서 탈수축합을 하는 산경화성수지
경 화 제	무기 산 : 인산, 황산 또는 복합산 유기 산 : PTSA, 슬폰산 또는 복합산	과산화물 : $\text{SO}_2$ 를 산화하여 경화제를 만드는 산화제 아황산가스 : 주형내에 취입하여 산화되어 경화제를 만드는 가스

표. 3 산경화성수지의 종류

명 칭	약 칭	비 고
furfuryl alcohol / formaldehyde 계수지	FA / F	
phenol - formaldehyde / furfuryl alcohol 계수지	PF / FA	
urea - formaldehyde / furfuryl alcohol 계수지	UF / FA	
urea - phenol - formaldehyde / furfuryl alcohol 계수지	UF - PF / FA	
phenol - formaldehyde 계수지	PF	

표. 4 과산화물의 분류

	명 칭	일 반 식	대 표 적 물 질
유 기 과 산 화 물	케톤퍼옥사이드	구조는 각종	메칠에칠크론퍼옥사이드
	디아실퍼옥사이드	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}_1 - \text{C} - \text{O} - \text{O} - \text{C} - \text{R}_2 \end{array}$	벤졸퍼옥사이드
	퍼옥시 에스테르	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}_1 - \text{C} - \text{O} - \text{O} - \text{R}_2 \end{array}$	t - 부칠퍼아세테이트
	하이드로퍼옥사이드	R - OOH	t - 부칠하이드로퍼옥사이드
	알킬퍼옥사이드	$\text{R}_1 - \text{O} - \text{O} - \text{R}_2$	지 - t 부칠하이드로퍼옥사이드
	과 산	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R} - \text{C} - \text{O} - \text{O} - \text{H} \end{array}$	과 작 산
무 기 과 산 화 물	금속과산화물	M - O - O - M	과산화나트리움
	과할로겐산 (염)	M - X - O <sub>4</sub>	과염소산 (나트리움)
	과망간산 (염)	M - M - O <sub>4</sub>	과망간산카리
	과황산 (염)	M <sub>2</sub> - S <sub>2</sub> - O <sub>8</sub>	과황산암모니움
	과탄산 (염)	M <sub>2</sub> - C <sub>2</sub> - O <sub>6</sub>	과탄산나트리움
	과붕산 (염)	M - B - O <sub>3</sub>	과붕산나트리움
	과산화수소	H - O - O - H	과산화수소

표. 5 아황산가스의 일반특성

분자량	64.06	비중 (액체 25°C)	1.37
가스상의 밀도관계 절대(0°C, 1kg/cm <sup>3</sup> )	2.21 (공기 = 1) 2.93 kg/m <sup>3</sup>	증기압 (30°C, 1atm) 정압비열 (기체)	4.5 0.152 cal/g°C
통기능력	SO <sub>2</sub> : 공기 = 30:1	생성열 (기체, 25°C, 1atm)	71 kcal/mole
비점 (1 atm)	-10 °C	냄새를 느낄 수 있는 정도	0.3 ~ 1 ppm
융점 (1 atm)	-79 °C	위험의 농도	0.04% (400 ppm)
MAK 값	2 ppm		

SO<sub>2</sub> 가스는 무색으로서 침입성 냄새를 갖는 불연성 가스이다. 아황산가스의 일반적인 특성은 표 5와 같다.

SO<sub>2</sub> 가스의 조작압력은 대기압이상 5.9기압 (6 bar)를 초과하지 않는다. 40°C에서 SO<sub>2</sub>의 증기압은 5.5기압 (5.6 bar)이므로 용기가 40°C를 조금만 넘어도 위험하다. 따라서 용기는 보강재를 사용하고 있다.

### 3-2 혼련

사업자와 수지의 혼련은 후란자경성주형법과 동일하게 단시간에 균일하게 혼련될 수 있는 것으로 batch mixer와 연속 mixer가 있어 그의 선택은 공장의 layout, 혼련사의 소요량 등으로 결정한다. 혼련효과가 나쁜것이나 혼련중에 열을 발생하거나 혼련에 장시간을 요하는 mixer는 정상적인 주현강도를 저

하하거나 가사시간을 단축하기 때문에 부적하다. 또한 과산화물용펌프, 배관의 재질에 대하여 안전성등을 고려하여 선택하여야 한다.

수지와 과산화물의 첨가순서는 통상 후란자경성 주형법과 반대로 수지를 먼저 첨가하고 다음에 과산화물을 첨가함이 필요하다. 한 예로서 수지 1.2%/사 및 과산화물 40% / 수지의 경우, 수지와 과산화물 첨가순서에 따라 혼련사 방치시간별 주형의 압축강도를 조사한 결과는 수지→과산화물의 순서가 높은 강도를 갖는 것으로 보고하였다. 수지 및 과산화물의 첨가량은 사의 종류, 성상에 의하여 크게 다르나 통상 0.8~1.2% /사 와 40~60% / 수지의 범위에서 사용된다.

$\text{SO}_2$ 법에서는 혼련사중에는 수지와 과산화물만을 함유하므로 신사에서는 약 반일간의 가사시간을 갖고 있다. 그러나 때로는 효과를 잃은 것은 과산화물의 분해 때문이므로 이는 주물사중의 불순물 (산, 알카리, 금속등)이 주요인이다. 재생사에서 가사시간이 짧은 것은 여기에 기인한다. 따라서 주물사의 선정, 특히 재생사를 사용하는 경우 과산화물이 분해, 효과를 잃은 물질에 충분히 주의할 필요가 있다. 이와 같이 경화성의 실효는 과산물의 분해 때문이므로 과산화물의 증량은 가사시간의 연장에 유효할 뿐만 아니라 가사시간이 지난 주물사라 하여도 과산화물의 소량 재 첨가에 의하여 효과가 회복된다. 또한 온도에 의한 영향은 경화성 뿐만 아니라 가사시간에도 짧은 것이 커다란 특징이다.

### 3-3 조형

주형강도는 수지량과 동시에 충전밀도도 중요한 요소이다. 따라서 적정한 수지량으로서 혼련사의 충전성을 양호하게 할 필요가 있다.

조형방법은 수조형, jolt, vibration 및 flow 방식이 있으며 특히 flow 방식에서는 혼련사의 유동성이 충전성에 크게 양향을 미치므로 불필요한 수지량의 증가는 유동성을 저하 시켜 충전밀도의 저하를 가져온다. 또한 경제적으로도 불리 할 뿐만 아니라 주물품의 품질, 작업환경, 붕괴성에도 악영향을 미친다.

$\text{SO}_2$ 법은 후란자경성주형법에 비하여 경화성의 점에서 규사에 대한 차이가 적은 것이 특징이다. 또한 확산, 침투성이 좋은  $\text{SO}_2$ 가스를 사용하므로 종래 cold box법보다 미세한 사입자라 하여도 경화성이 우수한 것이 커다란 특징으로 되어 있으나 표면적

의 관계에서 사입자입경이 적으면 강도가 저하하는 것은 통상의 자경성주형법과 같다. 따라서 규사의 입자가 적으면 동일한 점결제 사용량에서 강도는 저하 한다. 또한 재생사에서는 신사보다 첨가량을 감소 시킬 수 있는 것은 후란자경성주형법에서 커다란 특징과 같이  $\text{SO}_2$ 법에 있어서도 이 특징을 갖는 것은 동일하다.

### 4. $\text{SO}_2$ 법의 설비

$\text{SO}_2$ 법의 주설비는 그림 2와 같이 구성되어 있다.

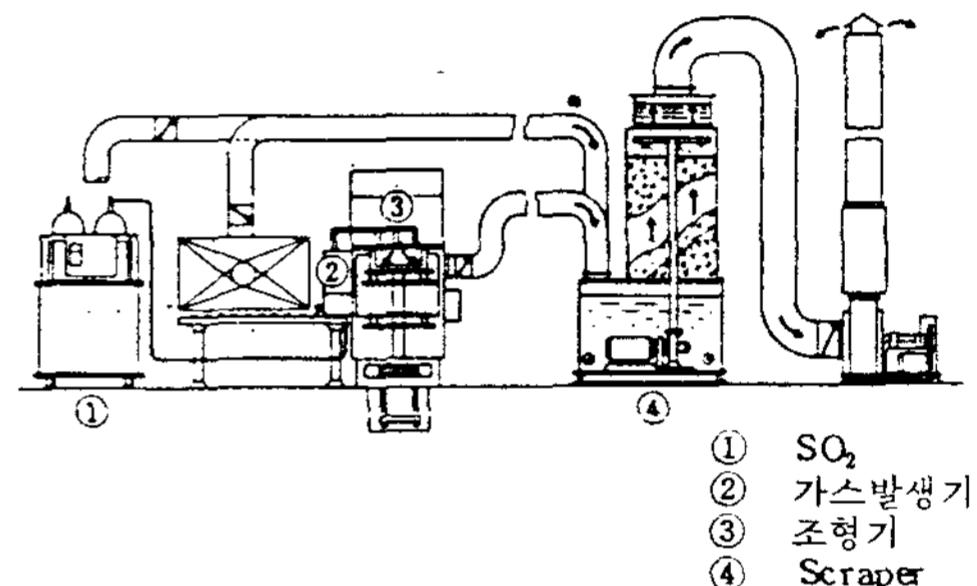


그림. 2  $\text{SO}_2$ 법의 설비개요

#### 4-1 아황산 가스

$\text{SO}_2$ 는 전용의 bomb에 충전되어 있으며 보통 액상의  $\text{SO}_2$ 를 압력변동이 적은 상태에서 취급되므로 가온조와 가압 bomb를 병용한다.

#### 4-2 가스 발생기

액상으로 보내는  $\text{SO}_2$ 는 열교환에 의하여 순간적으로 기화하는 역할을 하는 것으로 S.A.P.I.C.의 특허로 되어 있다.

#### 4-3 조형기

조형기는 용도, 생산성에 의하여 box 형과 machine 형으로 분류하고 있다. Box형은 수조형, jolt, core shooter 와 조합되어 가스경화하는 조형기로서 주로 다품종 소량생산과 중품종중량생산에 적합하다. 조형기제조회사에 따라서 여러가지 형식이 시판되고 있으며 이는  $\text{SO}_2$ 가 외부로 누출되지 않고 경화될 수 있도록 하는 것이 필요하다.

Machine 형은 주형의 크기, 성상에 적합한 수평분

할, 수직분할등 여러가지가 있다. cold box 법과 같이 SO<sub>2</sub>법에서도 shell mold 법과 같이 SO<sub>2</sub>법에서도 shell mold 법과 hot box법과 다른 상온에서 경화가 진행하기 때문에 금형 뿐만 아니라 목형이나 수지 형도 이용될 수 있다.

#### 4-4 Scraper

SO<sub>2</sub>는 대기오염 방지법으로 규제되는 물질로서 처리기술은 배연탈황을 위시하여 공해방지면에서도 가장 진보된 기술의 하나이다. SO<sub>2</sub>배가스처리에 대하여 여러가지 형식이 제안되어 있다.

### 5. 결언

SO<sub>2</sub>법의 이용은 자동차주물의 경우 소품종 대량 생산방식은 물론 기계주물의 경우 다품종 소량생산 방식에도 적용 될 수 있는 조형법이다. 또한 재질적

으로 주강, 주철로 부터 경금속에 이르기 까지 광범위하게 적용가능하다.

가사시간이 긴것을 이용하여 종래 후란자경성주형법에서 문제가 되는 복잡한 형상의 중자도 충분히 충전이 가능하다. 따라서 가사시간부족에 기인하는 충전불량에 의한 주물사가 떨어져 주물사개재의 주물결함을 감소 시킬 수 있다. 한편 상온과 열간에서도 강도가 높기 때문에 stack mold에도 적당 하며 용탕의 회수율도 대폭 향상 시킬 수 있다. 또한 기계적으로 양산이 가능하고 빠른 경화속도를 갖고 있으므로 shell mold 법, hot box법이나 CO<sub>2</sub>법이 인용되는 부문에도 적용시키므로 생산성을 향상 시킬 수 있을 것이다. 이와 같이 SO<sub>2</sub>법은 여러가지 특징이 있는 것으로 알려져 있으므로 후란자경성주형법을 이용하는 공장에 있어서 이를 활용 한다면 생산성증대, 품질향상 및 제조원가절감등 합리화를 기할 수 있는 방법으로 사료된다.

### 國際鑄物 關係行事日程

#### 56 th World Foundry Congress

19-23. 5.1989

튀셀도르프. 독일

#### 57 th World Foundry Congress

23-27. 9. 1990

대판시 . 일본

#### 37 th Annual Convention the Institute of Indian Foundrymen

17-19. 2.1989

ASROK HOTEL , 뉴델리 , 인디안

#### 13 th International Pressure Die Casting Conference

27. 5 ~ 2. 6. 1990

Munich. 독일

#### 115 th 日本鑄物協會 全國講演大會

7 ~ 10. 5. 1989

일본국