



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년03월04일

(11) 등록번호 10-1599895

(24) 등록일자 2016년02월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B22C 1/18 (2006.01) B22C 1/26 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7011901

(22) 출원일자(국제) 2008년10월30일

심사청구일자 2013년09월23일

(85) 번역문제출일자 2010년05월28일

(65) 공개번호 10-2010-0093546

(43) 공개일자 2010년08월25일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2008/009177

(87) 국제공개번호 WO 2009/056320

국제공개일자 2009년05월07일

(30) 우선권주장

10 2007 051 850.3 2007년10월30일 독일(DE)

(56) 선행기술조사문헌

JP2003074725 A

JP09239485 A\*

WO2006024540 A2\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

아슈란트-취트케미-케른페스트 게엠베하

독일 데-40721 힐텐 라이스홀츠스트라쎄 16-18

(72) 발명자

필러, 옌스

독일연방공화국, 42781 한, 쾰펜슈트라쎄 2아

코흐, 디터

독일연방공화국, 40822 메트만, 슈팅텐베르거 슈트라쎄 37

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인오리진

전체 청구항 수 : 총 23 항

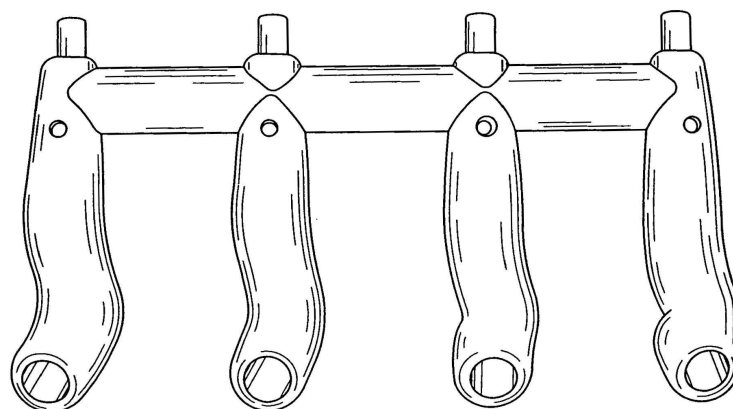
심사관 : 장창국

(54) 발명의 명칭 개선된 유동성을 갖는 주형 재료 혼합물

(57) 요약

본 발명은 금속 가공용 주조 주형 제조를 위한 주형 재료 혼합물, 주조 주형의 제조방법, 상기 방법으로 수득되는 주조 주형 및 상기 주조 주형의 용도에 관한 것이다. 주조 주형의 제조를 위해 내화성 주형 재료 및 물유리에 기초한 결합제가 사용된다. 결합제에 입자성 금속 산화물의 소정의 비율이 첨가되며, 상기 금속 산화물은 이산화규소, 산화알루미늄, 산화티타늄 및 산화아연으로 이루어진 군으로부터 선택되며, 특히 바람직하게는 합성 비결정질 이산화규소가 사용된다. 주형 재료 혼합물은 기본성분으로서 계면활성 물질을 함유한다. 계면활성 물질의 첨가를 통해 주형 재료 혼합물의 유동성이 향상될 수 있으며, 매우 복잡한 기하학적 구조를 갖는 주조 주형의 제조가 가능해진다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

**프론, 마쿠스**

독일연방공화국, 41542 도르마겐, 힌덴부르크슈트라  
제 60

**괴르쉬젠, 요크**

독일연방공화국, 51107 쾰른, 뢰스라터 슈트라제  
725

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

하기를 적어도 포함하는, 금속 가공용 주조 주형 제조를 위한 주형 재료 혼합물:

- 내화성 주형 재료;

- 물유리를 포함하는 결합제 및 하나 이상의 계면활성제, 이때 상기 계면활성제는 상기 결합제에 용해되고 상기 계면활성제는 황산염기 또는 술폰산염기를 함유함; 및

- 이산화규소, 산화알루미늄, 산화티타늄 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된, 소정 비율의 입자성 금속 산화물;

여기에서 상기 계면활성제는 주형 재료 혼합물의 유동성을 증가시키는 유동성 개선제로서 첨가된 것임.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 계면활성제가 올레일 황산염, 스테아릴 황산염, 팔미틸 황산염, 미리스틸 황산염, 라우릴 황산염, 데실 황산염, 옥틸 황산염, 2-에틸헥실 황산염, 2-에틸옥틸 황산염, 2-에틸데실 황산염, 팔미트올레일 황산염, 리놀릴 황산염, 라우릴 술폰산염, 2-에틸데실 술폰산염, 팔미틸 술폰산염, 스테아릴 술폰산염, 2-에틸스테아릴 술폰산염 및 리놀릴 술폰산염으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인, 주형 재료 혼합물.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 계면활성제가 상기 내화성 주형 재료의 중량에 대해 0.001 중량% 내지 1 중량%의 비율로 상기 주형 재료 혼합물에 포함되는 것인, 주형 재료 혼합물.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 내화성 주형 재료의 적어도 일부가, 재생된 내화성 주형 재료로 이루어진 것인, 주형 재료 혼합물.

#### 청구항 5

제1항에 있어서,

하나 이상의 탄수화물이 주형 재료 혼합물에 첨가된 것인, 주형 재료 혼합물.

#### 청구항 6

제1항에 있어서,

인-함유 화합물이 주형 재료 혼합물에 첨가된 것인, 주형 재료 혼합물.

#### 청구항 7

제1항에 있어서,

상기 입자성 금속 산화물이 침전된 규산 및 발열성 규산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인, 주형 재료 혼합물.

#### 청구항 8

제1항에 있어서,

상기 몰유리가 1.6 내지 4.0 범위의  $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$  비를 가지며, 여기에서 상기 M은 나트륨 이온 및 칼륨 이온 중 하나 이상을 나타내는 것인, 주형 재료 혼합물.

#### 청구항 9

제1항에 있어서,

상기 몰유리가 2.0 내지 3.5 범위의  $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$  비를 가지며, 여기에서 상기 M은 나트륨 이온 및 칼륨 이온 중 하나 이상을 나타내는 것인, 주형 재료 혼합물.

#### 청구항 10

제1항에 있어서,

무기물 결합제가 20 중량% 미만의 비율로 주형 재료 혼합물에 포함되는 것인, 주형 재료 혼합물.

#### 청구항 11

제1항에 있어서,

상기 입자성 금속 산화물이 상기 결합제에 대해 2 중량% 내지 80 중량%의 비율로 포함되는 것인, 주형 재료 혼합물.

#### 청구항 12

제1항에 있어서,

상기 내화성 주형 재료가 적어도 중공미세구(hollow microsphere)의 소정 비율을 포함하는 것인, 주형 재료 혼합물.

#### 청구항 13

제1항에 있어서,

상기 내화성 주형 재료가 유리 입상, 유리 구슬 및 구형 세라믹 주형 재료 중 하나 이상을 포함하는 것인, 주형 재료 혼합물.

#### 청구항 14

제1항에 있어서,

산화가능 금속 및 산화제가 주형 재료 혼합물에 첨가된 것인, 주형 재료 혼합물.

#### 청구항 15

제1항에 있어서,

상기 주형 재료 혼합물이 적어도 실온에서 고체인 무기 첨가물의 소정 비율을 포함하는 것인, 주형 재료 혼합물.

#### 청구항 16

제1항에 있어서,

상기 주형 재료 혼합물이 하나 이상의 실란 또는 실록산을 포함하는 것인, 주형 재료 혼합물.

#### 청구항 17

제1항에 있어서,

경금속 구조를 위한 주형 재료 혼합물.

#### 청구항 18

적어도 하기 단계를 포함하는, 금속 가공용 주조 주형의 제조방법:

- 제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 따른 주형 재료 혼합물의 제조 단계, 이때 계면활성제는 물유리와 함께 주형 재료 혼합물에 첨가되고 물유리를 포함하는 결합제에 용해됨;
- 상기 주형 재료 혼합물의 주형 단계; 및
- 상기 주형 재료 혼합물을 가열하고, 주조된 주형 재료 혼합물을 경화하여, 주조 주형을 수득하는 단계.

#### 청구항 19

제18항에 있어서,

상기 주형 재료 혼합물이 100℃ 내지 300℃의 온도로 가열되는 것인, 주조 주형의 제조방법.

#### 청구항 20

제18항에 있어서,

가열된 공기가 주조된 주형 재료 혼합물을 경화하기 위하여 주조된 주형 재료 혼합물 내로 불어넣어지는 것인, 주조 주형의 제조방법.

#### 청구항 21

제18항에 있어서,

상기 주조된 주형 재료 혼합물의 가열이 마이크로파의 작용에 의해 실시되는 것인, 주조 주형의 제조방법.

#### 청구항 22

제18항에 있어서,

상기 주형 재료 혼합물이 심형 슈팅 기계(core shooting machine)에 의해 주형 장치에 주입되는 것인, 주조 주형의 제조방법.

#### 청구항 23

제18항에 따른 제조방법으로 수득된 주조 주형.

#### 청구항 24

삭제

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001]

본 발명은 금속 가공용 주조 주형 제조를 위한 주형 재료 혼합물에 관한 것으로서, 하나 이상의 내화성 주형 재료, 물유리(water glass)에 기초한 결합제, 및 이산화규소, 산화알루미늄, 산화티타늄 및 산화아연으로 이루어진 군으로부터 선택된 소정의 비율의 입자성 금속 산화물을 포함한다. 또한, 본 발명은 주형 재료 혼합물을 사용하여 금속 가공용 주조 주형의 제조를 위한 방법 및 상기 방법으로 수득되는 주조 형태에 관한 것이다.

#### 배경 기술

[0002]

금속 대상체를 제조하기 위한 주조 형태는 기본적으로 두 가지 실시형태로 제조된다. 첫번째 실시형태에는 심형(core) 또는 주형이 포함된다. 상기 심형 및 주형으로부터 주조 주물이 구성되고, 상기 주조 주물은 기본적으로 제조되는 주물의 음형을 나타낸다. 압탕두(feeder head)라고도 알려진 중공체는 두번째 실시형태에 포함되며, 이는 보정 탱크(compensation reservoir)로서 작용한다. 이는 용융 금속을 보유하며, 적절한 조치를 통해 금속이 음형을 형성하는 주조 주형에서보다 용융 상에서 더 오래 남아 있도록 할 수 있다. 금속이 음형에서 응고될 때, 금속이 응고됨에 따라 발생하는 부피 수축을 보정하기 위해 용융 금속이 보정 탱크로부터 흘러나올 수

있다.

- [0003] 주조 주형은 내화성 재료, 예를 들어 규사로 구성되며, 상기 규사의 입자는 주조 형태가 주조된 후에 충분한 기계적 견고성을 부여하기 위해 적절한 결합제에 의해 결합된다. 따라서, 주조 주형을 제조하기 위하여, 적합한 결합제로 처리된 내화성 주형 재료가 사용된다. 내화성 주형 재료는 바람직하게는 자유 유동 형태로 있으므로, 적합한 공동 형태에 채워져 농축될 수 있다. 결합제에 의해 주형 재료의 입자 사이에 단단한 결합이 발생하므로, 이에 따라 주조 주형은 필요한 기계적 안정성을 획득하게 된다.
- [0004] 주조 주형은 상이한 요구 사항을 충족시켜야 한다. 주조 과정시 용융 금속을 하나 이상의 주조 주형(부분)에 의해 형성된 공동으로 주입하기 위해, 충분한 안정성 및 온도 변화에 대한 내구성을 구비해야 한다. 응고 과정이 개시된 후에, 주조 주형의 기계적 안정성은 응고된 금속 층에 의해 보장되며, 상기 금속 층은 공동의 벽을 따라 형성된다. 주조 주형의 재료는 상기 재료가 기계적 견고성을 상실할 정도로, 즉 내화성 재료의 개별 입자 사이의 결합이 제거될 정도로, 금속에 의해 발생된 열의 영향으로 분해되어야 한다. 이는 예를 들어 결합제가 열 영향으로 분해됨으로써 달성된다. 냉각 이후에 응고된 주물은 충격을 받고, 이상적으로 이는 주조 주형의 재료를 고온 가루로 분해시키며, 이러한 고온 가루는 금속 주형의 공동 밖으로 나올 수 있다.
- [0005] 주조 주형을 제조하기 위해 유기물 결합제 뿐만 아니라 무기물 결합제도 사용될 수 있으며, 저온법 또는 고온법에 의해 경화될 수 있다. 본 명세서에서, 저온법이란 기본적으로 실온에서 주조 주형의 가열 없이 실시되는 것을 의미한다. 이 경우, 경화는 일반적으로 화학 반응을 통해 실시되며, 상기 화학 반응은 예를 들어 촉매로서 가스를 경화시킬 주형을 통과시킴으로써 발생된다. 고온법의 경우, 예를 들어 결합제에 함유된 용매를 제거하기 위해, 또는 화학 반응을 유발시키기 위해, 주형 재료 혼합물이 충분히 고온으로 가열되며, 이에 의해 결합제는 예를 들어 가교결합을 통해 경화된다.
- [0006] 오늘날 주조 주형을 제조하기 위해 상기 유기물 결합제를 사용하는 것이 통상적이며, 경화 반응은 가스 형태의 촉매를 통해 가속화되거나, 또는 가스 형태의 경화제와 반응함으로써 경화된다. 상기 방식은 "콜드박스(cold box)" 방식이라고 지칭된다.
- [0007] 유기물 결합제를 사용하여 주조 주형을 제조하는 하나의 예는 "애시랜드 콜드박스(Ashland cold box)" 방식이다. 이 방식에서, 2-성분 시스템이 사용된다. 첫번째 성분은 폴리올, 일반적으로 페놀수지의 용액으로 구성된다. 두번째 성분은 폴리이소시아네이트의 용액이다. US 3,409,579 A에 따르면, 형상화 과정 후에 가스 형태의 3차 아민이 주형 재료와 결합제의 혼합물을 통과함으로써 폴리우레탄 결합제의 상기 두 가지 성분이 반응하게 된다. 폴리우레탄 결합제의 경화 반응은 중첨가 반응, 즉 물과 같은 부산물을 분리시키지 않는 반응이다. 주조 주형의 우수한 생산성, 치수의 정확성 및 우수한 기술적 특성, 예컨대 주조 주형의 견고성, 주형 재료와 결합제의 혼합물 가공 시간 등이 상기 콜드박스 방식의 또다른 장점에 해당된다.
- [0008] 열경화 유기물 방식에는 페놀수지 또는 퓨란수지에 기초한 핫박스(hot box) 방식, 퓨란수지에 기초한 보온박스(warm box) 방식, 및 페놀-노볼락 수지에 기초한 크로닝(croning) 방식이 포함된다. 핫박스 방식 및 보온박스 방식의 경우, 액체 수지는 고온에서만 활성화되는 잠재적인 경화제를 통해 주형 재료 혼합물로 가공된다. 크로닝 방식의 경우, 실리카, 크롬광 모래, 지르콘 모래 등과 같은 주형 재료는 약 100℃ 내지 160℃의 온도에서 액체인 페놀-노볼락 수지로 상기 온도에서 둘러싸인다. 그 후의 경화를 위한 반응물로서 헥사메틸렌테트라민이 첨가된다. 전술한 열경화법의 경우, 형상화 및 경화는 가열 가능한 수단 내에서 실시되며, 이는 300℃와 같이 높은 온도까지 가열된다.
- [0009] 경화 메커니즘과는 무관하게, 모든 유기물 시스템에서 공통되는 특징은 주조 주형에 용융 금속이 주입될 때 열에 의해 분해될 수 있다는 점, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 페놀, 포름알데히드와 같은 유해 물질, 및 일부는 동정되지 않은 더 높은 분해 생성물을 배출할 수 있다는 점이다. 상기 배출을 감소시키기 위해 여러 가지 조치를 취할 수 있지만, 유기물 결합제의 경우 상기 배출이 완전히 억제될 수 없다. 예를 들어, 레졸(resole)-CO<sub>2</sub> 방식에 사용된 결합제처럼, 유기 화합물의 소정의 비율을 함유하는 무기물-유기물 하이브리드 시스템조차도 금속 주조시에 전술한 바와 같은 원하지 않는 배출이 발생한다.
- [0010] 주조 과정 동안 분해 물질의 배출을 억제하기 위해서는, 무기물 재료에 기초하거나, 또는 유기 화합물을 매우 낮은 비율 이하로 함유하는, 결합제가 사용되어야 한다. 상기 결합제 시스템은 상당 시간 동안 공지되어 왔다.
- [0011] 무기물 결합제의 첫번째 군은 물유리 사용에 기초하고 있다. 상기 결합제의 경우 물유리가 기본적인 결합제 구성 성분을 형성한다. 물유리는 주형 재료, 예를 들어 모래와 혼합되어, 주형 재료 혼합물을 형성하고, 이러한 주형 재료 혼합물은 주형으로 형상화된다. 주형 재료 혼합물이 형상화된 후에, 주형에 원하는 기계적 견고성을

부여하기 위해 물유리가 경화된다. 본 명세서에서는, 기본적으로 세 가지 방식이 개발되었다.

- [0012] 첫번째 방식에 따르면, 주형 재료 혼합물로부터 제조된 주형이 형상화된 후에, 이를 가열함으로써 물유리로부터 물이 추출된다. 이로 인해 물유리의 점도가 높아지고, 모래 입자의 표면에서 경질의 유리모양 막이 형성되며, 이는 모래 입자의 안정적인 결합을 제공한다. 상기 방식을 "열경화(hot curing)" 방식이라고 지칭하기도 한다.
- [0013] 두번째 방식에 따르면, 주형이 형상화된 후에 이산화탄소가 주형을 통과한다. 이산화탄소는 물유리 중 나트륨 이온을 탄산나트륨으로 침전시키도록 하며, 상기 탄산나트륨은 주형을 견고하게 하는 데 직접적인 영향을 준다. 후-경화 단계에서, 강력하게 수화된 이산화규소는 추가로 가교결합될 수 있다. 상기 방식을 "가스 경화(gas-curing)" 방식이라고 지칭하기도 한다.
- [0014] 마지막으로 세번째 방식에 따르면, 경화제로서 물유리에 에스테르가 첨가될 수 있다. 적합한 에스테르는 예를 들어 다가 알코올의 아세테이트, 프로필렌 또는 부틸렌 카르보네이트와 같은 카르보네이트, 또는 부티로락톤과 같은 락톤이다. 물유리의 알칼리성 환경에서 에스테르가 가수분해되며, 대응하는 산을 방출하고 물유리의 겔화를 야기한다. 상기 방식을 "자가 경화(self-curing)" 방식이라고 지칭하기도 한다.
- [0015] 가스 유입을 통해 경화될 수 있는 결합제 시스템이 개발되었다. 이러한 유형의 시스템은 예를 들어 GB 782 205에 개시되어 있으며, 상기 시스템에서 알칼리 물유리가 결합제로 사용되고 CO<sub>2</sub>의 유입을 통해 경화될 수 있다. DE 199 25 167에 결합제로서 알칼리 규산염을 포함하는 발열성 압탕두 액체가 기재되어 있다.
- [0016] DE 10 2004 057 669 B3에 금속 주조용 주형 및 심형 제조를 위한 결합제로서 물유리의 사용이 개시되어 있다. 쉽게 용해되지 않는 하나 이상의 금속염이 물유리에 첨가되며, 상기 금속염은 용해도가 매우 낮으므로, 실온에서 임의의 유의미한 정도로 물유리와 반응하지 않는다. 또한, 쉽게 용해되지 않는 금속염은 그 자체로 낮은 용해성을 가질 수 있다. 그러나, 원하는 낮은 용해성을 얻기 위하여 코팅된 상기 금속염을 제공하는 것이 가능하다. 실시예에서 칼슘 불소화합물, 알루미늄 불소화합물 및 수산화알루미늄의 혼합물, 및 수산화마그네슘 및 수산화알루미늄의 혼합물이 쉽게 용해되지 않는 금속염으로 사용된다. 또한, 모래 및 결합제 화합물로부터 제조된 주형 재료 혼합물의 유동성을 향상시키기 위해, 계면활성제 또는 가교제가 첨가될 수 있다.
- [0017] 또한, 실온에서 자가 경화하는 결합 시스템이 개발되었다. 인산 및 금속 산화물에 기초한 상기 시스템 중 하나는 예를 들어 US 5,582,232에 개시되어 있다.
- [0018] 주형 및 심형 주조를 위한 주형 재료 혼합물 제조에 적합한 결합제 화합물이 WO 97/049646에 개시되어 있다. 상기 결합제 화합물에는 지방성 탄산염, 고리형 알킬렌 탄산염, 지방성 카르복실산, 고리형 카르복실산 에스테르, 인산염 에스테르 및 이의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 촉매, 규산염, 인산염이 포함된다. 인산염으로서 화학식((PO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>O)의 이온 단위를 갖는 계면활성 재료인산염이 사용되며, 여기에서 n은 평균 사슬 길이에 상응하며, 3 내지 45의 수이다. 고형 성분과 관련하여 규산염:인산염의 비는 97.5:2.5 내지 40:60 사이의 범위에서 선택될 수 있다. 또한, 계면활성제가 상기 화합물에 첨가될 수 있다.
- [0019] US 6,139,619에 물유리 및 수용성 비결정 무기물 인산유리의 조합에 기초한 또다른 결합제 시스템이 개시되어 있다. 물유리에서 SiO<sub>2</sub>와 M<sub>2</sub>O 사이의 몰비율은 0.6 내지 2.0 사이이며, M은 나트륨, 칼륨, 리튬 및 암모늄의 군으로부터 선택된다. 또한, 일구현예에 따르면, 결합제 시스템은 계면활성제를 포함할 수 있다.
- [0020] 마지막으로, 예를 들어 열공구와 같이 고온에서 경화되는 무기물 결합제 시스템이 공지되어 있다. 상기 열경화 결합제 시스템은 예를 들어 US 5,474,606에 공지되어 있으며, 상기에서 알칼리 물유리 및 알루미늄 규산염으로 이루어진 결합제 시스템이 개시되어 있다.
- [0021] 그러나, 무기물 결합제는 유기물 결합제와 비교할 때 단점이 있다. 예를 들어, 결합제로서 물유리를 사용하여 제조된 주조 주형은 상대적으로 견고성이 낮다. 이는 특히 주조 주형을 공구로부터 분리할 때 주조 주형이 파괴되는 문제가 발생할 수 있다. 그러나, 상기 시점에서 우수한 견고성은 복잡하고 얇은 벽을 갖는 주형의 생산과 이의 안전한 취급을 위해 특히 중요하다. 견고성이 낮은 이유는 우선 주조 주형이 결합제로부터 잔여 수분을 여전히 함유하고 있기 때문이다. 뜨겁고 폐쇄된 공구 내에서 더 긴 잔류 시간은 한정된 범위에서만 도움이 되며, 이는 수증기가 충분히 배출될 수 없기 때문이다. 주조 주형을 매우 완벽하게 건조하기 위해, 주형 혼합물을 가열된 코어 박스(core box)에서 탈형시킨 후에 그 외부에 안정하고 지지가능한 껍질이 형성될 때까지만 남겨놓는 것이 WO 98/06522에 제시되어 있다. 코어 박스를 개방한 후에 주형을 떼어내고, 이어서 전자동라인지에서 완전하게 건조된다. 그러나, 추가 건조는 복잡하며, 주조 주형의 생산 시간을 증가시키며, 에너지 소요 비용으로 인해 제조 과정의 비용이 많이 들게 된다.



- [0022] 물유리 결합제에 기초한 내화성 주형 재료의 유동성을 보장하기 위해 상대적으로 많은 양의 물유리를 사용하는 것이 필요하다. 그러나, 이는 주조 주형의 내화성을 제한하며, 주조 과정 후에 열등한 분해를 야기한다. 따라서, 사용된 주형 모래의 소량만이 그 후의 주조 주형을 제조하는 단계로 돌아갈 수 있다.
- [0023] DE 29 09 107 A에 결합제로서 나트륨 규산염 또는 칼륨 규산염을 사용하여 입자형 및/또는 섬유성 재료로부터 주조 주형을 제조하는 방법이 개시되어 있으며, 계면활성 재료, 바람직하게는 계면활성제, 실리콘 오일 또는 실리콘 유화액이 첨가된다.
- [0024] WO 95/15229에 예를 들어 모래를 결합하기 위한 결합제 화합물이 개시되어 있다. 상기 결합제 화합물은 심형 및 주형 제조시 사용될 수 있다. 상기 결합제 화합물은 알칼리성 금속 규산염의 수용액, 즉 물유리 및 수용성 계면활성 화합물의 혼합물을 포함한다. 상기 결합제 화합물을 사용할 때 주형 재료 혼합물의 유동성이 향상된다.
- [0025] EP 1 095 719 A2에 물유리에 기초한 결합제 시스템이 개시되어 있다. 상기 결합제 시스템은 물유리 및 흡습성 염기, 또한 결합제의 양에 대해 8% 내지 10%의 실리콘 오일을 포함하는 유화액을 포함하며, 상기 실리콘 오일의 비등점은 250℃ 이하이다. 상기 실리콘 유화액은 흡습성 특성을 조절하고, 주형 재료 혼합물의 유동성을 향상시키기 위해 첨가된다.
- [0026] US 5,711,792에는 다중인산염 사슬 및/또는 붕산염 이온을 포함하는 수용액 및 수용성 계면활성 화합물로 이루어진 무기물 결합제를 포함하는 주조 주형의 제조를 위한 결합제 화합물이 개되어 있다. 수용성 계면활성 화합물의 첨가를 통해 주형 재료 혼합물의 유동성이 향상된다.
- [0027] 지금까지 공지된 무기물 결합제의 또다른 약점은 상기 결합제로 제조된 주조 주형이 높은 습도에 대해 안정성이 낮다는 것이다. 이로 인해 형성화된 바디를 비교적 장시간 동안 저장하는 것은, 유기물 결합제의 경우에 통상적인 것처럼, 안전성이 보장되지 못한다.
- [0028] 결합제로서 물유리를 사용하여 제조된 주조 주형은 종종 금속 주조 후에 불량한 분리를 보여준다. 특히 물유리가 이산화탄소의 처리로 경화되었다면, 결합제는 뜨거운 금속의 영향 때문에 유리화될 수 있으며, 이에 따라 주조 형태가 매우 단단하게 되고 주조 부재로부터 분리하는 것이 매우 어려워진다. 따라서, 금속의 가열에 의해 연소되는 주형 재료 혼합물에 유기물 성분을 첨가하려는 시도가 있었으며, 이에 따라 주조 이후에 주조 주형을 분리시키는데 도움이 되는 구멍이 형성된다.
- [0029] DE 2 059 538에 결합제로서 나트륨 규산염을 포함하는 심형 및 주형을 위한 모래 혼합물이 개시되어 있다. 금속을 주조한 후에 주조 주형의 분리를 개선하기 위하여, 혼합물에 글루코오스 시럽이 첨가된다. 주조 주형의 형태로 형상화를 위해 주조 주형 모래 혼합물은 이산화탄소 가스를 통과시킴으로써 경화된다. 주형 모래 혼합물은 1 내지 3 중량%의 글루코오스 시럽, 2 내지 7 중량%의 알칼리 규산염, 및 충분한 양의 심형 또는 주형 모래를 포함한다. 글루코오스 시럽을 함유하는 주형 및 심형이 수크로오스 또는 순수 텍스트로스를 함유하는 주형 및 심형보다 훨씬 더 우수한 분리 특성을 갖는다는 사실이 실시예에서 확인되었다.
- [0030] WO 2006/024540 A2에 금속 가공을 위한 주조 주형 제조를 위한 주형 재료 혼합물이 개시되어 있으며, 이는 하나 이상의 내화성 주형 재료 및 물유리에 기초한 결합제를 포함하고 있다. 이산화규소, 산화알루미늄, 산화티타늄 및 산화아연으로 이루어진 군으로부터 선택된 입자성 금속 산화물의 소정의 비율이 결합제에 첨가된다. 특히 바람직하게는, 입자성 금속 산화물로서 규산 침전물 또는 발열성 규산이 사용된다. 입자성 금속 산화물, 특히 이산화규소를 통해 주조 주형이 금속이 주조된 후에 매우 용이하게 분리되므로, 주조 주형을 분리하기 위해 노력이 적게 든다.
- [0031] 그러나, 주형 재료 혼합물에 입자성 금속 산화물의 첨가는 주형 재료 혼합물의 유동성을 악화시키며, 이는 주조 주형을 제조할 때 모델에 균일하게 채워지고 주조 주형에서 균일하게 농축되는 것을 어렵게 한다. 가장 나쁜 경우에는 주조 주형 내부에 주형 재료 혼합물이 전혀 농축되지 않는 영역이 생길 수도 있다. 상기 결합이 있는 영역이 주물로 이동되고, 상기 주물은 사용할 수 없게 된다. 또한, 주형 재료 혼합물의 불균등한 농축은 주조 주형이 더 잘 파손되게 한다. 그 결과, 주조 주형이 운반되는 동안 손상되기가 더 쉽기 때문에, 주물 공정의 자동화를 어렵게 만든다. 따라서, 바람직하게는 내화성 주형 재료에 흑연, 운모 또는 활석과 같은 판 모양 윤활제의 소정의 비율이 첨가되어, 개별 모래 입자 사이의 마찰이 감소되고, 더 복잡한 주조 주형이 큰 어려움 없이 제조될 수 있다.
- [0032] 그러나, 심형 기하학적 구조가 점점 더 복잡해지고 있기 때문에, 주형 재료 혼합물의 유동성에 대해 많은 요구 사항이 증가되고 있다. 과거에는 상기 문제점이 유기물 결합제를 사용함으로써 해결된 반면, 무기물 결합제를



주물 공장의 대량 생산에 성공적으로 도입한 이후에도 매우 복잡한 주조 주형에 유용한 무기물 결합제 및 내화성 주형 재료 혼합물을 제조하려는 요구가 나타나고 있다. 또한, 상기 복잡한 기하학적 구조를 갖는 심형이 산업적으로 대량 제조될 수 있다는 것이 동시에 보장되어야 한다. 즉, 심형은 짧은 공정 주기로 신뢰성있게 제조될 수 있어야 하며, 심형은 모든 제조 단계에서 충분히 견고하여, 특히 심형의 얇은 벽 영역의 손상 없이 자동 제조 공정에서 제조될 수 있어야 한다. 사용된 주형 모래의 성질이 가변적일지라도, 심형의 견고성은 제조 공정의 모든 단계에서 보장되어야 한다. 심형 제조를 위해 항상 새로운 모래가 사용되지는 않는다. 오히려 주형 모래는 주조 이후에 재생되며, 재생 모래가 다시 주형 및 심형 제조에 사용된다. 주형 모래가 재생되는 경우, 모래입자 표면에 남아 있는 결합제의 상당한 양이 다시 제거된다. 이는 예를 들어 모래를 흔들어서 모래입자끼리 서로 마찰을 일으킴으로써 기계적으로 실행될 수 있다. 이어서, 모래의 먼지가 제거되고 다시 사용된다. 그러나, 결합제 층을 완전히 제거하는 것은 일반적으로 불가능하다. 또한, 기계적 작용으로 인해 모래입자가 손상될 수 있기 때문에, 가능한 많은 결합제를 제거하려는 요구와 모래입자를 손상시키지 않으려는 요구 사이에서 결국 타협이 이루어진다. 따라서, 재사용을 위해 주형 모래를 재생할 때, 새로운 모래의 특성을 복원해내는 것은 일반적으로 불가능하다. 매우 종종, 재생된 모래는 새로운 모래와 비교할 때 표면이 거칠다. 이는 제조에 영향을 미칠 뿐만 아니라, 재생된 모래로 제조된 주형 재료 혼합물의 유동성에 영향을 준다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0033] 따라서, 본 발명의 목적은 하나 이상의 내화성 주형 재료 및 물유리에 기초한 결합제를 포함하는, 금속 가공용 주조 주형 제조를 위한 주형 재료 혼합물을 제공하는 것이며, 상기 주형 재료 혼합물은 이산화규소, 산화알루미늄, 산화티타늄 및 산화아연으로 이루어진 군으로부터 선택된 입자성 금속 산화물의 소정의 비율을 포함하며, 이는 예를 들어 벽이 얇은 부분을 포함하는 기하학적 구조가 매우 복잡한 주조 주형의 제조를 가능하게 한다.

### 과제의 해결 수단

- [0034] 본 발명의 상기 목적은 청구항 제1항의 특징부를 갖는 주형 재료 혼합물로 해결된다. 본 발명에 따른 주형 재료 혼합물의 바람직한 실시형태는 종속항에 기재되어 있다.
- [0035] 하나 이상의 계면활성 물질의 첨가를 통해 주형 재료 혼합물의 유동성이 유의적으로 개선될 수 있다. 주조 주형 제조시 상당히 더 높은 밀도가 수득되며, 이는 내화성 주형 재료의 입자가 매우 밀집하여 충전되는 것을 의미한다. 이로 인해 주조 주형의 안정성이 높아지고, 주조 주형의 기하학적으로 까다로운 부분에서도 주조 형태의 질을 악화시키는 약점이 실질적으로 감소될 수 있다. 본 발명에 따른 주조 주형 제조를 위한 주형 재료 혼합물 사용시 또다른 장점으로서는 주형 공구에 대한 기계적 부하가 실질적으로 감소된다. 모래가 공구에 미치는 연마 영향이 감소되고, 이에 따라 유지 비용이 절감된다. 또한, 주형 재료 혼합물의 더 높은 유동성에 기인하여, 심형 블로우 기계(core blowing machine) 상에서 슈팅 압력(shooting pressure)은 심형 농축의 질을 희생시킬 필요 없이 감소될 수 있다.
- [0036] 놀랍게도, 계면활성 물질의 첨가를 통해 심형의 열 안정성이 또한 개선되었다. 따라서, 심형이 제조된 후에 빠르게 탈형될 수 있으므로, 짧은 생산 주기가 가능해진다. 이는 벽이 얇은 부분을 포함하는 심형, 즉 기계적 부하에 민감한 심형에 대해서도 또한 가능하다.
- [0037] 바람직하게는, 본 발명에 따른 주형 재료 혼합물은 물을 추출하고 증축합 반응을 개시함으로써 형상화한 후에 경화된다. 놀랍게도, 계면활성 재료가 유리질 막에서 구조 형성을 방해함에 따라 오히려 주형의 열 안정성을 손상시킬 것이라는 예측에도 불구하고, 계면활성 재료는 주형 재료 혼합물로부터 제조된 주형의 열 안정성에 부정적인 영향을 미치지 않는다.
- [0038] 금속 가공용 주조 주형 제조를 위한 본 발명에 따른 주형 재료 혼합물은 하기를 포함한다:
- [0039] - 하나 이상의 내화성 주형 재료;
- [0040] - 하나 이상의 물유리에 기초한 결합제;
- [0041] - 이산화규소, 산화알루미늄, 산화티타늄 및 산화아연으로 이루어진 군으로부터 선택된, 입자성 금속 산화물의 소정의 비율.
- [0042] 본 발명에 따르면, 주형 재료 혼합물에 하나 이상의 계면활성 재료의 소정의 비율이 첨가된다.

[0043] 내화성 주형 재료로서 주조 주형의 제조를 위해 통상의 재료가 사용될 수 있다. 적합한 것은 예를 들어, 규사 또는 지르콘사가 있다. 또한, 샤모트 섬유 같은 내화성 주형 재료가 적합하다. 또다른 적합한 내화성 주형 재료는 예를 들어 감람석, 크롬광 모래, 질석이 있다.

[0044] 내화성 주형 재료로서 사용될 수 있는 추가 재료는, 합성 주형 재료, 예컨대 알루미늄 규산염 중공구(마이크로 스피어라고 알려짐), 유리 구슬, 유리 입상, 또는 상표명 "Cerabeads®" 또는 "Carboaccucast®"으로 알려진 구형 세라믹 주형 재료가 있다. 상기 구형 세라믹 주형 재료는 예를 들어 미네랄로서 멀라이트, α-알루미나, β-크리스토팔라이트를 다양한 비율로 함유한다. 상기 주형 재료는 기본적으로 산화알루미늄 및 이산화규소를 함유한다. 전형적인 조성물은 예를 들어  $Al_2O_3$  및  $SiO_2$ 를 대략 균일한 비율로 함유한다. 이와 함께  $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$  과 같은 추가 성분이 10 % 미만의 비율로 존재할 수 있다. 미세구(마이크로 스피어)의 직경은 바람직하게는 1000  $\mu m$  미만이고, 특히 600  $\mu m$  미만이다. 합성 제조된 내화성 주형 재료에 적합한 것은 예를 들어 멀라이트( $x = 2$  내지 3,  $y = 1$  내지 2를 갖는  $xAl_2O_3 \cdot ySiO_2$ ; 이상적인 식:  $Al_2SiO_5$ )이다. 상기 합성 내화성 주형 재료는 자연원에서 유래되지 않으며, 예를 들어 알루미늄 규산염 중공구, 유리 구슬 또는 구형 세라믹 주형 재료에서와 같은 특정 형상화 공정으로 처리될 수 있다.

[0045] 일구현예에 따르면, 내화성 주형 재료로서 유리 재료가 사용된다. 상기 유리 재료는 특히 유리 구형 또는 유리 입상으로서 사용된다. 유리로서, 통상의 유리, 바람직하게는 높은 융점을 갖는 유리가 사용될 수 있다. 예를 들어, 유리 구슬 및/또는 파쇄된 유리로부터 생성된 유리 입상이 사용될 수 있다. 마찬가지로 봉산염 유리가 적합하다. 상기 유리의 조성물은 하기 표에서 다음과 같이 예시된다.

[0046] 표: 유리 조성물

성분	파쇄된 유리	봉산염 유리
$SiO_2$	50 - 80 %	50 - 80 %
$Al_2O_3$	0 - 15 %	0 - 15 %
$Fe_2O_3$	< 2 %	< 2 %
$M^{II}O$	0 - 25 %	0 - 25 %
$M^I_2O$	5 - 25%	1 - 10 %
$B_2O_3$		< 15 %
기타	< 10 %	< 10 %

[0047]

[0048]  $M^{II}$  : 알칼리 토금속, 예를 들어 Mg, Ca, Ba.

[0049]  $M^I$  : 알칼리 금속, 예를 들어, Na, K.

[0050] 그러나, 상기 표에 개시된 유리 외에, 언급된 화합물의 함량이 주어진 범위밖에 있는 다른 유리가 또한 사용될 수 있다. 마찬가지로 특수 유리가 사용될 수 있으며, 이는 언급된 산화물과 함께 다른 원소 또는 그의 산화물을 포함한다.

[0051] 유리 구체의 직경은 1  $\mu m$  내지 1000  $\mu m$  이며, 바람직하게는 5  $\mu m$  내지 500  $\mu m$  이며, 더 바람직하게는 10  $\mu m$  내지 400  $\mu m$  이다.

[0052] 알루미늄을 사용한 주조 실험에서, 합성 주형 재료, 특히 유리 구슬, 유리 입상 또는 미세구가 사용될 때, 순수 규사가 사용될 때보다 주조 이후에 주형 모래가 금속 표면에 덜 달라붙어 있는 것이 발견되었다. 따라서, 합성 주형 재료의 사용은 더 매끄러운 주조 표면의 제조를 가능하게 하며, 블라스팅(blasting)에 의한 복잡한 사후

공정이 매우 감소된 범위에서 필요하거나 전혀 필요하지 않다.

- [0053] 전체 주형 재료를 합성 주형 재료로 구성할 필요는 없다. 주형 재료의 전체 양에 대해 합성 주형 재료의 바람직한 비율은 약 3 중량% 이상, 특히 5 중량% 이상, 더욱 특히 10 중량% 이상, 바람직하게는 약 15 중량% 이상, 특히 바람직하게는 약 20 중량% 이상이다. 내화성 주형 재료는 바람직하게는 분말 유체일 수 있으므로, 본 발명에 따른 주형 재료 혼합물은 통상적인 심형 슈팅 기계(core shooting machine)에서 가공될 수 있다.
- [0054] 또다른 구성 성분으로서, 본 발명에 따른 주형 재료 혼합물은 물유리에 기초한 결합제를 포함한다. 물유리로서, 이미 주형 재료 혼합물에서 결합제로 사용되는 통상이 물유리가 사용될 수 있다. 상기 물유리는 용해된 나트륨 규산염 또는 칼륨 규산염을 포함할 수 있고, 유리질 칼륨 규산염 및 나트륨 규산염을 물에 용해시킴으로써 제조할 수 있다. 물유리는 바람직하게는  $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$  비가 1.6 내지 4.0, 특히 바람직하게는 2.0 내지 3.5의 범위이며, 여기에서 M은 나트륨 및/또는 칼륨을 나타낸다. 바람직하게는 물유리의 고형물 함량은 30 중량% 내지 60 중량%이다. 고형물 함량은 물유리에 함유된  $\text{SiO}_2$  및  $\text{M}_2\text{O}$ 의 양과 관련된다. 물유리에 기초한 결합제는 물유리와 함께 결합제로 작용하는 다른 구성 성분을 함유할 수 있다. 그러나, 바람직하게는 순수 물유리가 결합제로 사용된다. 물유리의 고형물 함량은 바람직하게는 80 중량% 이상, 더 바람직하게는 90 중량% 이상, 특히 바람직하게는 95 중량% 이상이고, 다른 구현예에서는 98 중량% 이상의 알칼리 규산염으로 구성된다. 결합제가 인산염을 함유한다면, 인산염의 비율은  $\text{P}_2\text{O}_5$ 로 계산되고 물유리의 고형물 함량과 관련되며, 바람직하게는 10 중량% 이하, 더 바람직하게는 5 중량% 이하이고, 다른 구현예에서는 2 중량% 이하이다. 일 구현예에 따르면, 결합제는 인산염을 함유하지 않는다.
- [0055] 또한, 주형 재료 혼합물은 입자성 금속 산화물의 소정의 비율을 함유하며, 상기 금속 산화물은 이산화규소, 산화알루미늄, 산화티타늄 및 산화아연으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 입자성 금속 산화물의 평균 1차 입자 크기는 바람직하게는 0.10  $\mu\text{m}$  내지 1  $\mu\text{m}$  일 수 있다. 그러나, 1차 입자의 응집 때문에 금속 산화물의 입자 크기는 300  $\mu\text{m}$  이하이며, 바람직하게는 200  $\mu\text{m}$  이하, 더 바람직하게는 100  $\mu\text{m}$  이하이다. 일 구현예에 따르면, 입자 크기는 5  $\mu\text{m}$  이상이며, 다른 구현예에 따르면 10  $\mu\text{m}$  이상, 또다른 구현예에 따르면 15  $\mu\text{m}$  이상이다. 평균 입자 크기는 5  $\mu\text{m}$  내지 90  $\mu\text{m}$ , 바람직하게는 10  $\mu\text{m}$  내지 80  $\mu\text{m}$ , 더 바람직하게는 15  $\mu\text{m}$  내지 50  $\mu\text{m}$ 의 범위이다. 입자 크기는 예를 들어 체분석을 통해 결정될 수 있다. 특히 바람직하게는 63  $\mu\text{m}$ 의 메쉬(mesh) 크기를 갖는 여과기에서 잔여물이 10 중량% 이하, 바람직하게는 8 중량% 이하이다.
- [0056] 특히 바람직하게는 입자성 금속 산화물로서 이산화규소가 사용되며, 바람직하게는 합성 제조된 비결정질 이산화규소가 사용된다.
- [0057] 입자성 이산화규소는 내화성 주형 재료와 동일시될 수 없다. 예를 들어 규사가 내화성 주형 재료로 사용된다면, 규사는 동시에 입자성 이산화규소로 작용할 수 없다. 규사는 윈트겐 회절무늬에서 매우 한정된 반사를 나타내는 반면, 비결정질 이산화규소는 결정화 정도가 낮고, 이에 따라 윈트겐 회절무늬에서 상당히 더 넓은 반사를 나타낸다.
- [0058] 입자성 이산화규소로서 바람직하게는 규산 침전물 또는 발열성 규산이 사용된다. 상기 규산은 개별적으로 뿐만 아니라 혼합물에서도 사용될 수 있다. 규산 침전물은 알칼리 규산염 수용액을 무기산과 반응시킴으로써 수득된다. 이어서, 수득된 침전물이 분리되고 건조되어 분쇄된다. 발열성 규산은 고온에서 기체 상의 응고를 통해 획득된다. 발열성 규산은 예를 들어 사염화규소의 화염가수분해에 의해, 또는 전기 아크 용광로에서 코크스 또는 무연탄을 이용하여 규사를 환원시켜 일산화규소 가스를 생성한 후 이산화규소로 산화시키는 것에 의해 제조될 수 있다. 전기 아크 용광로 방식으로 제조된 발열성 규산은 여전히 탄소를 함유할 수 있다. 침전된 규산 및 발열성 규산은 본 발명에 따른 주형 재료 혼합물에 동등하게 적합할 수 있다. 이러한 규산은 이후 "합성 비결정질 이산화규소"라고 언급할 것이다.
- [0059] 발열성 규산의 특징은 매우 큰 특정 표면적을 구비하고 있다는 사실이다. 따라서, 입자성 이산화규소는 바람직하게는 10  $\text{m}^2/\text{g}$  이상의 특정 표면적을 가지며, 다른 실시형태에 따르면 15  $\text{m}^2/\text{g}$  이상의 특정 표면적을 갖는다. 실시형태에 따라 입자성 이산화규소는 40  $\text{m}^2/\text{g}$  이하의 특정 표면적을 가지며, 또다른 실시형태에 따라 30  $\text{m}^2/\text{g}$  이하의 특정 표면적을 갖는다. 특정 표면적은 DIN 66131에 따라 질소 흡착을 통해 결정될 수 있다.
- [0060] 실시형태에 따라, 비결정질의 압축되지 않은 입자성 이산화규소의 벌크 밀도(bulk density)는 100  $\text{m}^3/\text{kg}$  이상이고, 또다른 실시형태의 경우 벌크 밀도는 150  $\text{m}^3/\text{kg}$  이상이다. 실시형태에 따라, 비결정질의 압축되지 않은 입

자성 이산화규소의 벌크 밀도는  $500 \text{ m}^2/\text{g}$  이하이고, 또다른 실시형태의 경우 벌크 밀도는  $400 \text{ m}^2/\text{g}$  이하이다.

[0061] 본 발명자는 강력한 알칼리성 물유리가 합성 비결정질 이산화규소의 표면에 존재하는 실라놀기와 반응할 수 있고, 물이 증발할 때 이산화규소와 고체 물유리 사이에서 강한 결합이 형성된다고 생각한다.

[0062] 또다른 구성성분으로서 본 발명에 따른 주형 재료 혼합물은 계면활성 물질을 포함한다. 계면활성 물질은 수성 표면에서 단분자 층, 예를 들어 막을 형성할 수 있는 물질을 의미한다. 또한, 계면활성 물질을 통해 물의 표면 장력이 감소된다. 적합한 계면활성 물질은 예를 들어 실리콘 오일이다.

[0063] 특히 바람직하게는 계면활성 물질은 계면활성제이다. 계면활성제는 친수성 부분 및 소수성 부분을 포함하며, 이는 예를 들어 계면활성제가 수상에서 교질입자(micelle)를 형성하거나 또는 경계면에서 축적될 수 있도록 균형을 유지하는 성질을 갖는다.

[0064] 본 발명의 주형 재료 혼합물에서 기본적으로 모든 종류의 계면활성제가 사용될 수 있다. 음이온성 계면활성제 외에, 비이온성 계면활성제, 양이온성 계면활성제 및 양쪽성 계면활성제가 또한 적합할 수 있다. 비이온성 계면활성제에는 에톡실화 또는 프로폭실화 장쇄 알코올, 아민 또는 산, 예를 들어 지방알코올 에톡실레이트, 알킬페놀 에톡실레이트, 지방아민 에톡실레이트, 지방산 에톡실레이트, 이에 상응하는 프로폭실레이트가 포함되며, 또한 당류 계면활성제, 예를 들어 지방알코올에 기초한 폴리글리코시드가 포함된다. 지방알코올은 바람직하게는 8 내지 20의 탄소 원자를 포함한다. 적합한 양이온성 계면활성제는 알킬 암모늄 화합물 및 이미다졸리늄 화합물이다.

[0065] 바람직하게는 음이온성 계면활성제가 본 발명의 주형 재료 혼합물에 사용된다. 음이온성 계면활성제는 친수성인 극성기로서 바람직하게는 황산염기, 술폰산염기, 인산염기 또는 카르복실기를 포함하며, 특히 바람직하게는 황산염기 및 인산염기이다. 황산염기를 함유하는 음이온성 계면활성제가 사용된다면, 바람직하게는 황산 모노에스테르가 사용된다. 음이온성 계면활성제의 극성기로서 인산염기가 사용된다면, 특히 바람직하게는 오르토티산의 모노에스테르 및 디에스테르가 사용된다.

[0066] 본 발명의 주형 재료 혼합물에 사용되는 모든 계면활성제의 공통적인 특징은 소수성인 비극성 부분이 바람직하게는 알킬기, 아릴기 및/또는 아르알킬기로 구성되며, 상기 기는 바람직하게는 6 이상의 탄소수, 특히 바람직하게는 8 내지 20의 탄소수를 갖는다. 소수성 부분은 직쇄형 구조 뿐만 아니라 분지형 구조를 가질 수 있다. 또한, 다양한 계면활성제의 혼합물이 사용될 수 있다.

[0067] 특히 바람직하게는 음이온성 계면활성제는 올레일 황산염, 스테아릴 황산염, 팔미틸 황산염, 미리스틸 황산염, 라우릴 황산염, 데실 황산염, 옥틸 황산염, 2-에틸헥실 황산염, 2-에틸옥틸 황산염, 2-에틸데실 황산염, 팔미트올레일 황산염, 리놀릴 황산염, 라우릴 술폰산염, 2-에틸데실 술폰산염, 팔미틸 술폰산염, 스테아릴 술폰산염, 2-에틸스테아릴 술폰산염, 리놀릴 술폰산염, 헥실 인산염, 2-에틸헥실 인산염, 카프릴 인산염, 라우릴 인산염, 미리스틸 인산염, 팔미틸 인산염, 팔미트올레일 인산염, 올레일 인산염, 스테아릴 인산염, 폴리-(1,2-에탄디일)-페놀 수산화인산염, 폴리-(1,2-에탄디일)-스테아릴 인산염 및 폴리-(1,2-에탄디일)-올레일 인산염으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0068] 본 발명에 따른 주형 재료 혼합물에서, 순수 계면활성 물질은 내화성 주형 재료의 중량에 대해 바람직하게는 0.001 중량% 내지 1 중량%, 특히 바람직하게는 0.01 중량% 내지 0.5 중량%로 함유된다. 상기 계면활성 물질은 20 중량% 내지 80 중량%의 용액으로 널리 시판된다. 이 경우, 계면활성 물질의 수용액이 특히 바람직하다.

[0069] 기본적으로 계면활성 물질은 예를 들어 개별적인 성분으로서 또는 고체상 성분을 통해 결합제에 용해된 형태로 주형 재료 혼합물에 첨가될 수 있다. 특히 바람직하게는 계면활성 재료는 결합제에 용해된다.

[0070] 바람직한 실시형태에 따르면, 내화성 주형 재료의 적어도 일부는 재생된 내화성 주형 재료를 포함한다. 본 명세서에서, 재생된 내화성 주형 재료는 주조 주형 재료를 위해 한 번 이상 사용되었고, 이후에 다시 가공되어 주조 주형 제조 과정으로 돌아갈 수 있는 내화성 주형 재료를 의미한다.

[0071] 본 발명에 따른 주형 재료 혼합물에서 관찰된 개선된 유동성은, 주형 재료 혼합물이 순수 내화성 주형 재료, 예를 들어 순수 규사를 대신하여 재생된 내화성 주형 재료, 예를 들어 재생된 규사의 일부 비율을 포함하는 경우에, 특히 중요하다. 재생된 내화성 주형 재료는 재생 방식과 무관하게 입자 표면으로부터 완전히 제거되기 어려운 결합제의 잔여물을 여전히 포함한다. 상기 잔여물은 재생물에 "둔한 특성"을 부여하고, 주형 재료 혼합물의 유동성을 억제한다. 이러한 이유 때문에, 복잡한 주조 주형은 실제로 새로운 모래를 배제하고 제조될 수 없다. 그러나, 본 발명에 따른 주형 재료 혼합물은 부분적으로 재생된 내화성 주형 재료를 포함하더라도, 매우 복잡한



기하학적 구조의 심형의 제조가 가능할 정도로 우수한 유동성을 갖는다. 놀라운 사실은 재생된 내화성 주형 재료로 제조된 주조 주형은 마찬가지로 우수한 구조적 강도, 특히 내열 강도를 갖는다는 것이다. 상기 강도는 순수 비결정질 이산화규소 및 내화성 주형 재료 혼합물과 함께 결합제로서 물유리를 포함하는 주형 재료 혼합물을 사용하여 제조된 주조 주형의 경우보다 확실히 더 높지만, 계면활성 물질, 특히 계면활성제보다는 높지 않다.

[0072]

일반적으로, 재생을 위해 모든 내화성 주형 재료, 예를 들어 전술한 모든 내화성 주형 재료가 사용될 수 있다. 또한, 재생 전에 내화성 주형 재료가 오염된 결합제에 대해 어떠한 제한도 없다. 내화성 주형 재료의 사전 사용에 있어서 유기물 결합제 뿐만 아니라 무기물 결합제 또한 사용될 수 있다. 따라서, 사용된 서로 다른 내화성 주형 재료의 혼합물 뿐만 아니라 순수한 유형의 내화성 주형 재료도 재생을 위해 사용될 수 있다. 바람직하게는 사용된 내화성 주형 재료의 한 종류로만 제조된 재생된 내화성 주형 재료를 사용하는 것이며, 사용된 내화성 주형 재료는 바람직하게는 무기물 결합제, 특히 바람직하게는 물유리에 기초하여 제조된 결합제의 잔여물을 여전히 포함한다.

[0073]

일반적으로, 내화성 주형 재료의 재생을 위해 임의의 방법이 사용될 수 있다. 사용된 내화성 주형 재료는 예를 들어 기계적으로 재생될 수 있으며, 주조 이후에 사용된 내화성 주형 재료에 남아 있는 결합제의 잔여물 및 분해 생성물이 마찰에 의해 제거된다. 이를 위해, 모래는 예를 들어 격렬하게 흔들어, 인접해 있는 모래 입자간의 충돌로 인해 결합제 잔여물이 떨어져나갈 수 있다. 이어서, 결합제 잔여물은 여과 및 먼지제거를 통해 재생된 내화성 주형 재료로부터 분리될 수 있다. 원한다면, 사용된 내화성 주형 재료는 또한 사전 열처리되어 입자 상의 결합제의 막이 부서지기 쉽도록 하므로, 더 용이하게 문질러 제거될 수 있다. 특히, 사용된 내화성 주형 재료가 결합제로서 물유리의 잔여물을 여전히 포함하고 있다면, 사용된 내화성 주형 재료를 물로 세척하는 방법도 사용할 수 있다.

[0074]

사용된 내화성 주형 재료는 또한 열처리에 의해 재생될 수 있다. 이러한 재생은 예를 들어 사용된 내화성 주형 재료가 유기물 결합제의 잔여물로 오염된 경우 널리 행해진다. 공기 유입시 상기 유기물 결합제의 잔여물이 연소한다. 이러한 방법은 기계적인 사전 제거에 의해, 결합제 잔여물의 일부가 미리 제거된다.

[0075]

특히 바람직하게는 재생된 내화성 주형 재료는 물유리로 오염된 사용된 내화성 주형 재료로부터 수득된 것이며, 사용된 내화성 주형 재료는 열처리에 의해 재생된다. 이러한 재생 방법에서, 물유리에 기초한 결합제를 포함하는 사용된 내화성 주형 재료가 제공된다. 이어서, 사용된 주물공장의 모래는 열처리되며, 사용된 내화성 주형 재료는 200℃ 이상의 온도로 가열된다.

[0076]

상기 방법은 예를 들어 WO 2008/101668 A1에 개시되어 있다.

[0077]

일반적으로, 주형 재료 혼합물에 사용된 내화성 주형 재료는 재생된 내화성 주형 재료를 임의의 비율로 포함할 수 있다. 내화성 주형 재료는 재생된 내화성 주형 재료로만 구성될 수 있다. 그러나, 내화성 주형 재료는 재생된 내화성 주형 재료를 낮은 비율로만 포함할 수도 있다. 예를 들어, 재생된 내화성 주형 재료의 비율은 주형 재료 혼합물에 함유된 내화성 주형 재료에 대해 10 중량% 내지 90 중량%일 수 있고, 다른 실시형태에 따르면 20 중량% 내지 80 중량%일 수 있다. 그러나, 더 높거나 더 낮은 비율 역시 가능하다.

[0078]

일 실시형태에 따르면, 하나 이상이 탄수화물이 본 발명의 주형 재료 혼합물에 첨가된다. 주형 재료 혼합물에 탄수화물이 첨가될 때, 무기물 결합제에 기초한 주조 주형이 제조될 수 있으며, 이는 제조된 직후 뿐만 아니라 장기간 보관된 후에도 높은 견고성을 갖는다. 또한, 금속 주조에 의해 매우 우수한 질의 표면을 갖는 주물이 생성되고, 탈형된 이후에 주물 표면을 사후 작업할 필요가 매우 적어진다. 탄수화물로서 단당류 또는 이당류뿐 아니라 더 고분자의 올리고당 및 다당류가 사용될 수 있다. 단일 조성의 탄수화물 뿐만 아니라 상이한 탄수화물의 혼합물도 사용될 수 있다. 사용된 탄수화물의 순도에 대해 과도하게 엄격한 요건이 요구되지 않는다. 각 경우에 그의 건조 중량과 관련하여, 탄수화물의 순도는 80 중량% 이상, 바람직하게는 90 중량% 이상, 특히 바람직하게는 95 중량% 이상이면 충분하다. 탄수화물의 단당류 단위는 임의의 방법으로 연결될 수 있다. 탄수화물은 바람직하게는 선형 구조를 가지며, 예를 들어  $\alpha$ -1,4 글리코시드 결합 또는  $\beta$ -1,4 글리코시드 결합을 갖는다. 그러나, 탄수화물은 완전히 또는 부분적으로 1,6-결합을 할 수도 있으며,  $\alpha$ -1,6-결합을 6%까지 갖는 아밀로펙틴일 수 있다.

[0079]

탄수화물의 상대적으로 작은 양조차도 주조 전에 주조 주물의 견고성에 대해 현저한 효과를 가질 수 있으며, 표면 품질을 현저하게 개선한다. 내화성 주형 재료에 대해 탄수화물의 비율은 0.01 중량% 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.02 중량% 내지 5 중량%, 특히 바람직하게는 0.05 중량% 내지 2.5 중량%, 특히 더 바람직하게는 0.1 중량% 내지 0.5 중량% 범위에서 선택된다. 탄수화물의 비율이 약 0.1 중량% 범위이더라도 유의적인 효과를 나타낸

다.

- [0080] 또다른 실시형태에 따르면, 탄수화물은 비-유도체 형태로 주형 재료 혼합물에 존재할 수 있다. 이러한 유형의 탄수화물은 식물, 예를 들어 곡물 또는 감자와 같은 자연원으로부터 유용하게 획득될 수 있다. 자연원으로부터 획득된 상기 탄수화물의 분자량은, 예를 들어 물에서 그의 용해도를 향상시키기 위해 화학적 또는 효소적 가수분해에 의해 더 낮아질 수 있다. 탄소, 산소 및 수소로만 이루어진 탄수화물 비-유도체 외에, 탄수화물 유도체가 또한 사용될 수 있으며, 예를 들어 일부 또는 전체 히드록시기에 에컨대 알킬기로 에테르화되어 있다. 적합한 탄수화물 유도체는 예를 들어 에틸 셀룰로오스 또는 카르복시메틸 셀룰로오스가 있다.
- [0081] 단당류 또는 이당류와 같이 저분자량의 탄화수소가 사용될 수도 있다. 예를 들어, 글루코스 또는 수크로스가 있다. 특히 바람직한 효과는 올리고당 또는 다당류를 사용할 때 관찰된다. 따라서, 특히 바람직하게는 탄수화물로서 올리고당 또는 다당류가 사용된다.
- [0082] 본 명세서에서, 올리고당 또는 다당류의 물질량은 1,000 g/mol 내지 100,000 g/mol, 바람직하게는 2,000 g/mol 내지 30,000 g/mol의 범위이다. 특히, 탄수화물의 물질량이 5,000 g/mol 내지 20,000 g/mol의 범위일 때, 주조 주형의 견고성의 현저한 증가가 관찰되며, 이는 주조 주형이 주형으로부터 더 용이하게 분리될 수 있게 하며, 제조하는 동안 더 용이하게 운반될 수 있게 한다. 또한, 장기간 동안 보관시 주조 주형은 매우 우수한 견고성을 나타냄으로써, 주물의 대량생산에 필요한 수일동안 대기 습기에 노출되더라도 주형 주물의 저장에 대해 문제점이 없다. 예를 들어, 주조 주형에 코팅을 도포할 때 불가피한 것처럼 물에 대한 내구성 또한 매우 우수하다.
- [0083] 바람직하게는 다당류는 글루코오스 단위로 이루어지며, 이는 바람직하게는  $\alpha$  또는  $\beta$  1,4-글리코시드 결합을 갖는다. 그러나, 본 발명에 따른 첨가제로서, 글루코오스 뿐만 아니라 갈락토오스 또는 프룩토오스와 같은 다른 단당류를 함유하는 탄수화물 화합물을 사용하는 것도 가능하다. 예를 들어, 적합한 탄수화물은 락토오스(갈락토오스 및 글루코오스로 구성된  $\alpha$ -1,4-결합 이당류 또는  $\beta$ -1,4-결합 이당류) 및 수크로오스( $\alpha$ -글루코오스 및  $\beta$ -프룩토오스로 구성된 이당류)가 있다.
- [0084] 특히 바람직하게는, 탄수화물은 셀룰로오스, 전분, 텍스트린 및 상기 탄수화물의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된다. 적합한 유도체는 예를 들어 알킬기로 전체 또는 부분적으로 에테르화된 유도체이다. 그러나, 다른 유도체, 예를 들어 무기산 또는 유기산으로 에스테르화된 유도체가 사용될 수 있다.
- [0085] 특정 탄수화물, 본 명세서에서 특히 바람직하게는 전분, 텍스트린(전분의 가수분해 생성물) 및 그의 유도체가 첨가제로서 주형 재료 혼합물에 사용된다면, 주조 주형 및 주물 표면의 안정성이 더욱 최적화될 수 있다. 감자 전분, 옥수수 전분, 쌀 전분, 완두 전분, 바나나 전분, 마로니에 전분 또는 밀 전분과 같이 자연적으로 발생된 전분은 그 자체로 전분으로서 바람직하게 사용될 수 있다. 그러나, 예를 들어 호화 전분, 살짝 삶은 전분, 산화 전분, 구연산 전분, 아세테이트 전분, 전분 에테르, 전분 에스테르 또는 전분 인산염과 같은 변형된 전분을 사용하는 것 또한 가능하다. 일반적으로, 전분의 선택에는 제한이 없다. 전분은 예를 들어 낮은 점도, 중간 점도 또는 높은 점도를 가질 수 있으며, 양이온성 또는 음이온성일 수 있으며, 냉수 또는 온수에 용해될 수 있다. 텍스트린은 특히 바람직하게는 감자 텍스트린, 옥수수 텍스트린, 옐로우(yellow) 텍스트린, 화이트(white) 텍스트린, 붕사(borax) 텍스트린, 시클로텍스트린 및 맥아 텍스트린으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0086] 특히 단면이 매우 얇은 주조 주형이 제조될 때, 주형 재료 혼합물은 바람직하게는 인을 함유한 화합물을 포함한다. 본 명세서에서, 유기물 인 화합물 뿐만 아니라 무기물 인 화합물도 사용될 수 있다. 또한, 금속 주조시 원하지 않는 부수적 반응을 피하기 위해, 인-함유 화합물의 인이 바람직하게는 산화 상태 V로 존재하는 것이 바람직하다. 인을 함유한 화합물의 첨가로 인해 주조 주형의 안정성이 또한 향상될 수 있다. 이는 용융 금속이 주조하는 동안 곡면에 접할 때 특히 중요하며, 그 이유는 그에 의해 발생된 높은 금속 정압(metallostatic pressure)이 높은 부식 작용을 가지며 특히 주조 주형의 얇은 벽 단면의 변형을 야기할 수 있기 때문이다.
- [0087] 여기에서, 인-함유 화합물은 바람직하게는 인산염 또는 인 산화물의 형태로 존재한다. 상기 인산염은 알칼리 토 금속 인산염 및 알칼리성 토금속 인산염 또는 알칼리 토류금속 인산염일 수 있으며, 특히 나트륨염이 바람직하다. 암모늄 인산염 또는 다른 금속 이온의 인산염이 사용될 수 있다. 바람직하게는, 용이하게 구할 수 있고 임의의 양에 대해 저렴하게 얻을 수 있는, 알칼리 토금속 인산염 또는 알칼리성 토금속 인산염이다.
- [0088] 인-함유 화합물이 인 산화물의 형태로 주형 재료 혼합물에 첨가된다면, 인 산화물은 바람직하게는 오산화인의 형태로 존재한다. 그러나, 삼산화인 및 사산화인도 사용될 수 있다.
- [0089] 또다른 실시형태에 따르면, 인-함유 화합물은 주형 재료 혼합물에 플루오로인산의 염의 형태로 첨가될 수 있다.

이 경우, 바람직하게는 모노플루오로인산이 염이다. 특히 바람직하게는 나트륨염이다.

- [0090] 바람직한 실시형태에 따르면, 인-함유 화합물은 주형 재료 혼합물에 유기 인산염의 형태로 첨가된다. 이 경우, 바람직하게는 알킬 인산염 또는 아릴 인산염이 첨가된다. 알킬기는 바람직하게는 1 내지 10의 탄소 원자를 포함하며, 직쇄형 또는 분지형일 수 있다. 아릴기는 바람직하게는 6 내지 18의 탄소 원자를 포함하며, 아릴기는 또한 알킬기로 치환될 수 있다. 특히 바람직하게는, 글루코오스, 셀룰로오스 또는 전분과 같은 단량체 또는 중합체 탄수화물로부터 유도된 인산염 화합물이다. 첨가제로서 유기 인-함유 성분의 사용은 두 가지 관점에서 장점을 갖는다. 첫째, 인 부분에 의해 주조 주형에 필요한 열 안정성을 부여할 수 있고, 둘째, 유기부에 의해 대응하는 주물의 표면 품질에 긍정적인 영향을 준다.
- [0091] 인산염으로서 오르토인산염 뿐만 아니라 폴리인산염, 피로인산염 또는 메타인산염도 사용될 수 있다. 인산염은 예를 들어 염기, 예컨대 NaOH와 같은 알칼리 또는 알칼리성 토금속 염기로 대응하는 산을 중화시켜 제조할 수 있으며, 인산염 이온의 모든 음전하가 금속 이온으로 반드시 포화될 필요는 없다. 예를 들어,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  및  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 를 포함하는 금속 인산염 뿐만 아니라 금속 인산수소염 및 금속 인산이수소염이 역시 사용될 수 있다. 마찬가지로, 무수 인산염 및 수화 인산염 역시 사용될 수 있다. 인산염은 결정질 또는 비결정질의 형태로 주형 재료 혼합물에 포함될 수 있다.
- [0092] 폴리인산염은 특히 하나 이상의 인 원자를 포함하는 선형 인산염으로 이해할 수 있으며, 인 원자는 각각 산소 다리를 통해 연결되어 있다. 모서리에 각각이 연결되어 있는  $\text{PO}_4$  4면체의 직쇄를 생성하는, 오르토 인산염 이온의 탈수축합을 통해 폴리인산염이 획득된다. 폴리인산염은 일반식  $(\text{O}(\text{PO}_3)_n)^{(n+2)-}$  을 가지며, 여기서 n은 사슬 길이에 대응한다. 폴리인산염은 수백 개에 이르는  $\text{PO}_4$ -4면체를 포함할 수 있다. 그러나, 바람직하게는 더 짧은 사슬 길이의 폴리인산염이 사용된다. 바람직하게는, n 값은 2 내지 100, 특히 바람직하게는 5 내지 50의 값을 갖는다. 또한, 더 많이 축합된 폴리인산염이 사용될 수 있으며, 상기 폴리인산염에서  $\text{PO}_4$ -4면체는 2개 이상의 모서리에서 서로 연결되어 있으며, 이에 따라 중합 작용은 2차원 또는 3차원에서 나타난다.
- [0093] 메타인산염은 그의 모서리에 각각이 연결된  $\text{PO}_4$ -4면체로부터 형성된, 고리형 구조로 이해된다. 메타인산염은 일반식  $(\text{PO}_3)_n^{n-}$  를 가지며, 여기에서 n은 3 이상이다. 바람직하게는 3 내지 10의 값을 갖는다.
- [0094] 개개의 인산염뿐 아니라 상이한 인산염 및/또는 인 산화물의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [0095] 내화성 주형 재료에 대해 인-함유 화합물의 바람직한 비율은 0.05 중량% 내지 1.0 중량%이다. 0.05 중량% 이하의 비율인 경우, 주조 주형의 주형 내구성에서 어떠한 유의적인 효과도 관찰되지 않는다. 인산염의 비율이 1.0 중량%를 초과하면 주조 주형의 열 안정성이 급격히 감소한다. 바람직하게는, 인-함유 화합물의 비율은 0.10 중량% 내지 0.5 중량%에서 선택된다. 인-함유 화합물은  $\text{P}_2\text{O}_5$ 로 계산하여, 바람직하게는 0.5 중량% 내지 90 중량%의 인을 포함한다. 무기 인 화합물이 사용된다면, 상기 화합물은  $\text{P}_2\text{O}_5$ 로 계산하여, 바람직하게는 40 중량% 내지 90 중량%, 특히 바람직하게는 50 중량% 내지 80 중량%의 인을 포함한다. 유기 인 화합물이 사용된다면, 상기 화합물은  $\text{P}_2\text{O}_5$ 로 계산하여, 바람직하게는 0.5 중량% 내지 30 중량%, 특히 바람직하게는 1 중량% 내지 20 중량%의 인을 포함한다.
- [0096] 인-함유 화합물은 고형물 형태 또는 용해된 형태로 주형 재료 혼합물에 첨가될 수 있다. 바람직하게는, 인-함유 화합물은 주형 재료 혼합물에 고형물로서 첨가된다. 인-함유 화합물이 용해된 형태로 첨가된다면, 바람직한 용매는 물이다.
- [0097] 본 발명에 따른 주형 재료 혼합물은 적어도 전술한 구성성분으로 구성된 집약적 혼합물이다. 또한, 내화성 주형 재료의 미립자는 바람직하게는 결합제의 층으로 코팅되어 있다. 결합제에 있는 물의 증발(결합제의 중량에 대해 약 40-70 중량%)에 의해, 내화성 주형 재료의 미립자 사이에 단단한 응집이 제공될 수 있다.
- [0098] 결합제, 즉 물유리 및 입자성 금속 산화물, 특히 합성 비결정질 이산화규소와 계면활성 물질은 주형 재료 혼합물에서 바람직하게는 20 중량% 이하, 특히 바람직하게는 15 중량% 이하의 비율로 존재한다. 결합제의 비율은 결합제의 고형 성분과 관련된다. 예를 들어, 규사와 같은 대량의 내화성 주형 재료가 사용된다면, 결합제는 10 중량% 이하, 바람직하게는 8 중량% 이하, 특히 바람직하게는 5 중량% 이하의 비율로 포함된다. 예를 들어, 전술한 증공구와 같이 낮은 밀도의 내화성 주형 재료가 사용된다면, 결합제의 비율은 이에 대응하여 높아진다. 내화성



주형 재료에서 입자의 응집을 유지하기 위해, 결합제의 비율은 실시형태에 따라 1 중량% 보다 크며, 다른 실시 형태에 따라 1.5 중량% 보다 크도록 선택된다.

- [0099] 입자성 금속 산화물, 특히 합성 비결정질 이산화규소에 대한 물유리의 비율은 넓은 범위 내에서 변경될 수 있다. 이는, 주조 주형의 냉각 후의 강도인 최종 강도에 유의적인 영향을 미치지 않으면서, 열공구로부터 제거된 직후의 강도인 주조 주형의 초기 강도와 내습성을, 비결정질 이산화규소가 없는 물유리 결합제에 비해 향상시킬 수 있는 장점을 제공한다. 이는 특히 경금속 주조에서 관련된다. 한편으로는, 주조 주형의 제조 이후에 상기 주조 주형을 문제없이 운반하거나 다른 주조 주형과 조합하기 위해, 높은 초기 강도가 중요하다. 다른 한편으로는, 주조 이후에 결합제 제거시 문제점을 피하기 위해, 즉 주형 재료가 주조 이후에 주조 주형의 공동으로부터 문제없이 제거할 수 있기 위해서는, 경화 이후의 최종 강도가 너무 높지 않아야 한다.
- [0100] 입자성 금속 산화물, 특히 합성 비결정질 이산화규소는 결합제의 총중량에 대해 2 중량% 내지 80 중량%, 더 바람직하게는 3 중량% 내지 60 중량%, 특히 더 바람직하게는 4 중량% 내지 50 중량%의 비율로 존재한다.
- [0101] 본 발명에 따른 주형 재료 혼합물에 함유된 주형 재료는 본 발명의 일 실시형태에서 중공미세구(hollow microsphere)의 소정의 비율 이상을 포함할 수 있다. 일반적으로, 중공미세구의 직경은 5  $\mu\text{m}$  내지 500  $\mu\text{m}$ , 바람직하게는 10  $\mu\text{m}$  내지 350  $\mu\text{m}$ 의 범위이며, 껍질(shell)의 두께는 일반적으로 상기 미세구 직경의 5% 내지 15%의 범위이다. 상기 미세구는 매우 낮은 특정 중량을 가지므로, 중공미세구를 사용하여 제조된 주조 주형의 중량은 낮다. 중공미세구의 절연 효과가 특히 유리하다. 따라서, 중공미세구는 특히 주조 주형이 높은 절연 효과를 가져야 할 경우에 주조 주형의 제조를 위해 사용된다. 상기 주조 주형은 예를 들어 이미 전술한 것처럼 보정 탱크로서 작용하며 액체 금속을 보유하는 압탕두이며, 이의 목적은 중공 주형에 주입된 금속이 응고될 때까지 금속이 액체 상태를 유지하는 것이다. 중공미세구를 포함하는 주조 주형의 또다른 적용 영역은, 예를 들어 완성된 주조 주형의 특히 얇은 벽 단면에 대응하는 주조 주형의 단면이다. 중공미세구의 절연 작용으로 인해, 금속이 얇은 벽 단면에서 이른 시기에 응고되지 않으며, 주조 주형 내에서 경로를 차단하지 않게 된다.
- [0102] 중공미세구가 사용된다면, 이러한 중공미세구의 밀도가 낮기 때문에, 결합제의 비율은 바람직하게는 20 중량% 이하, 특히 바람직하게는 10 중량% 내지 18 중량%의 범위에서 사용된다. 상기 비율은 결합제의 고형 성분과 관련된다.
- [0103] 중공미세구는 바람직하게는 알루미늄 규산염으로 구성된다. 상기 알루미늄 규산염 중공미세구는 바람직하게는 알루미늄 산화물의 함량이 20 중량% 이상을 갖지만, 40 중량% 이상의 함량을 가질 수도 있다. 상기 중공미세구는 예를 들어 Omega Minerals Germany GmbH에서 약 28-33%의 산화알루미늄 함량을 갖는 Omega-Spheres<sup>®</sup> SG, 약 35-39%의 산화알루미늄 함량을 갖는 Omega-Spheres<sup>®</sup> WSG, 및 약 43%의 산화알루미늄 함량을 갖는 E-Spheres<sup>®</sup>의 제품명으로 시판된다. 대응하는 상품을 PQ Corporation(USA) 회사에서 제품명 "Extendspheres<sup>®</sup>"을 구입할 수 있다.
- [0104] 또다른 실시형태에 따르면, 유리로 구성된 중공미세구가 내화성 주형 재료로 사용된다.
- [0105] 특히 바람직한 실시형태에 따르면, 중공미세구는 붕규산염 유리로 구성된다. 상기 붕규산염 유리는 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 계산하여 붕소의 비율이 3 중량% 이상이다. 중공미세구의 비율은 주형 재료 혼합물에 대해 바람직하게는 20 중량% 이하이다. 붕규산염 유리 중공미세구가 사용될 때, 바람직하게는 낮은 비율이 선택된다. 상기 비율은 5 중량% 이하, 바람직하게는 3 중량% 이하, 특히 바람직하게는 0.01 중량% 내지 2 중량%이다.
- [0106] 전술한 것처럼, 본 발명에 따른 주형 재료 혼합물은 바람직한 실시형태에서 적어도 내화성 주형 재료로서 유리 입상 및/또는 유리 구슬의 소정의 비율을 적어도 포함한다.
- [0107] 예를 들어, 발열성 압탕두 제조에 적합한 발열성 주형 재료 혼합물로서 주형 재료 혼합물을 제조하는 것이 또한 가능하다. 이를 위해, 주형 재료 혼합물은 산화가능 금속 및 적합한 산화제를 포함한다. 주형 재료 혼합물의 총중량에 대해 산화가능 금속의 비율은 바람직하게는 15 중량% 내지 35 중량%이다. 산화제는 주형 재료 혼합물에 대해 바람직하게는 20 중량% 내지 30 중량%의 비율로 첨가된다. 적합한 산화가능 금속은 예를 들어 알루미늄 또는 마그네슘이다. 적합한 산화제는 예를 들어 산화철 또는 질산칼륨이다.
- [0108] 또다른 실시형태에 따르면, 본 발명의 주형 재료 혼합물은 계면활성 물질 외에 윤활제, 예를 들어 판 모양의 윤활제, 특히 흑연, MoS<sub>2</sub>, 활석 및/또는 엽납석의 소정의 비율을 포함할 수 있다. 첨가된 윤활제의 양은 예를 들어 흑연은 주형 재료에 대해 바람직하게는 0.05 중량% 내지 1 중량%이다.

- [0109] 전술한 구성성분 외에, 본 발명에 따른 주형 재료 혼합물은 추가의 첨가물을 포함할 수 있다. 예를 들어, 주형 공구로부터 주조 주형의 분리를 도와주는 내부 이형제(internal mould release agent)가 첨가될 수 있다. 적합한 내부 이형제는 예를 들어 스테아르산칼슘, 지방산 에스테르, 왁스, 천연수지 또는 특정 알키드(alkyd) 수지이다. 또한, 실란이 본 발명의 주형 재료 혼합물에 첨가될 수도 있다.
- [0110] 따라서, 예를 들어 본 발명에 따른 주형 재료 혼합물은 실시형태에서 유기 첨가물을 포함하며, 이는 용점이 40℃ 내지 180℃, 바람직하게는 50℃ 내지 175℃의 범위이며, 즉 실온에서는 고체이다. 유기 첨가물은 화합물의 분자 구조가 탄소 원자로 우세하게 이루어진 화합물, 예를 들어 유기 중합체이다. 유기 첨가물의 첨가를 통해 주물 표면의 품질이 더욱 향상될 수 있다. 유기 첨가물의 작용 메커니즘은 설명되지 않고 있다. 그러나, 이러한 이론에 얽매는 것을 원하지 않으면서, 본 발명자는 주물 공정에서 적어도 유기 첨가물의 일부가 연소되고, 주조 주형의 벽을 형성하는 주형 재료와 액체 금속 사이에 얇은 가스 쿠션이 생성되고, 이에 따라 액체 금속과 주형 재료 사이의 반응이 억제된다고 생각하고 있다. 또한, 본 발명자는 주조시에 우세 대기가 감소하면서 유기 첨가물의 일부가 얇은 층의 유광 카본을 형성하며, 이는 금속과 주형 재료 사이의 반응을 유사하게 억제한다고 생각하고 있다. 또다른 유리한 효과로서, 유기 첨가물의 첨가로 인해 경화 이후에 주조 주형의 견고성이 상승될 수 있다.
- [0111] 유기 첨가물은 각 경우에 주형 재료에 대해 0.01 중량% 내지 1.5 중량%, 바람직하게는 0.05 중량% 내지 1.3 중량%, 특히 바람직하게는 0.1 중량% 내지 1.0 중량%의 양이 첨가된다.
- [0112] 매우 상이한 유기 첨가물을 사용하여 주물 표면의 향상을 달성할 수 있다는 것이 발견되었다. 적합한 유기 첨가물은 예를 들어 페놀-포르알데히드 수지, 예를 들어 에폭시 수지, 에컨대 노볼락, 에폭시 수지, 에컨대 비스페놀 A 에폭시 수지, 비스페놀 F 에폭시 수지 또는 에폭시화된 노볼락, 폴리올, 에컨대 폴리에틸렌글리콜 또는 폴리프로필렌글리콜, 폴리올레핀, 에컨대 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌, 에틸렌 또는 프로필렌과 같은 올레핀 및 아세트산비닐과 같은 다른 공단량체의 공중합체, 폴리아미드, 에컨대 폴리아미드-6, 폴리아미드-12 또는 폴리아미드-6,6, 천연수지, 에컨대 발삼 수지, 지방산, 에컨대 스테아르산, 지방산 에스테르, 에컨대 팔미트산 세틸, 지방산 아미드, 에컨대 에틸렌디아민-비스스테아르아미드, 및 금속비누, 에컨대 1가 내지 3가 금속의 스테아르산염 또는 올레산염이다. 유기 첨가물은 순수 물질로서 또는 다양한 유기 화합물의 혼합물로서 존재할 수 있다.
- [0113] 또다른 실시형태에 따르면, 본 발명의 주형 재료 혼합물은 하나 이상의 실란의 소정의 비율을 포함한다. 적합한 실란은 예를 들어 아미노실란, 에폭시실란, 메르캅토실란, 히드록시실란, 메타크릴실란, 우레이도실란 및 폴리실록산이다. 적합한 실란의 예는  $\gamma$ -아미노프로필트리메톡시실란,  $\gamma$ -히드록시프로필트리메톡시실란, 3-우레이도프로필트리메톡시실란,  $\gamma$ -메르캅토프로필트리메톡시실란,  $\gamma$ -글리시드옥시프로필트리메톡시실란,  $\beta$ -(3,4-에폭시시클로헥실)트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란 및 N- $\beta$ -(아미노에틸)- $\gamma$ -아미노프로필트리메톡시실란이다.
- [0114] 입자성 금속 산화물에 대해 일반적으로 약 5-50%, 바람직하게는 약 7-45%, 특히 바람직하게는 약 10-40%의 실란이 사용된다.
- [0115] 본 발명에 따른 결합제를 사용하여 달성될 수 있는 높은 견고성에도 불구하고, 본 발명에 따른 주형 재료 혼합물로 제조된 주조 주형, 특히 심형 및 주조 주형은 놀랍게도 특히 알루미늄 주조의 경우 주조 이후에 우수한 분리를 나타낸다. 그러나, 본 발명에 따른 주형 재료 혼합물로 제조된 형상화된 바디의 사용은 경금속 주조에 한정되지 않는다. 주조 주형은 일반적으로 금속 주조에 적합하다. 상기 금속은 예를 들어 놋쇠 또는 청동 같은 비철금속 및 철금속이다.
- [0116] 또한, 본 발명은 금속 가공용 주조 주형 제조를 위한 방법에 관한 것이며, 본 발명에 따른 주형 재료 혼합물이 사용된다. 본 발명에 따른 방법은 하기의 단계를 포함한다:
- [0117] - 전술한 주형 재료 혼합물을 제조하는 단계;
- [0118] - 상기 주형 재료 혼합물을 주조하는 단계;
- [0119] - 상기 주형 재료 혼합물을 가열시킴으로써 주형 재료 혼합물을 경화하여, 경화된 주조 주형을 수득하는 단계.
- [0120] 본 발명에 따른 주형 재료 혼합물을 제조할 때, 일반적인 순서로 우선 내화성 주형 재료가 혼합 용기 내에 넣고, 이어서 결합제를 교반하면서 첨가한다.
- [0121] 본 발명에 따른 주형 재료 혼합물에 관한 설명에서 이미 기재된 바와 같이, 내화성 주형 재료의 적어도 일부는

재생된, 사용된 내화성 주형 재료로 구성될 수 있다.

- [0122] 특히 바람직하게는 재생 내화성 주형 재료가 사용되며, 상기 주형 재료는 사용된 내화성 주형 재료로부터 제조된 것이고, 물유리 결합제 잔여물이 부착되어 있다. 또한, 바람직하게는 재생 내화성 주형 재료가 사용되고, 상기 주형 재료는 사용된 내화성 주형 재료로 제조된 것이고, 물유리 결합제 잔여물이 부착되어 있고, 열에 의해 재생된 것이며, 재생을 위해 WO 2008/101668 A1에 개시된 방법이 사용된다. 이를 위해, 물유리에 기초한 결합제를 포함하는 사용된 내화성 주형 재료에 대해 열처리 재생이 행해지며, 상기 결합제에 입자성 금속 산화물, 특히 비결정질 이산화규소, 예를 들어 발열성 규산이 첨가된다.
- [0123] 따라서, 본 발명에 따른 방법에 의해, 주조 주형 제조 및 이어지는 주조에서 내화성 주형 재료를 순환시키는 것이 가능하며, 여기에서 예를 들어 재생 동안 여과되어 분리된 내화성 주형 재료의 일부분이 새로운 내화성 주형 재료로 대체된다.
- [0124] 물유리 및 입자성 금속 산화물, 특히 합성 비결정질 이산화규소, 및 계면활성 물질은 임의의 순서로 내화성 주형 재료에 첨가될 수 있다. 계면활성 물질은 그의 천연 형태로 첨가되거나, 또는 용액이나 유화액으로서 첨가될 수 있으며, 용매로서 바람직하게는 물이 사용된다. 바람직하게는 계면활성 물질의 수성 유화액 또는 용액이 사용된다. 주형 재료 혼합물 제조시, 바람직하게는 과도한 기포가 발생되지 않도록 해야 한다. 이는 계면활성 물질의 선택을 통해 주로 달성될 수 있다. 다른 한편으로는, 필요하다면 기포억제제를 첨가하는 것도 역시 가능하다.
- [0125] 상기에서 전술한 추가의 첨가물은 임의의 형태로 주형 재료 혼합물에 첨가될 수 있다. 이는 개별적으로 또는 혼합물로서 측정된 양으로 첨가될 수 있다. 상기 첨가물은 고형물 형태로 첨가될 수 있으며, 용액, 페이스트 또는 분산액의 형태로도 첨가될 수 있다. 만일 용액, 페이스트 또는 분산액의 형태로 첨가된다면, 바람직한 용매는 물이다. 마찬가지로, 결합제로 사용된 물유리는 첨가물을 위한 용액 또는 분산매로서 사용되는 것이 가능하다.
- [0126] 바람직한 실시형태에 따르면, 결합제는 2-성분 시스템이 형태로 제공되며, 첫번째 액체 구성성분은 물유리를 포함하고, 두번째 고체 구성성분은 입자성 금속 산화물을 포함한다. 고체 구성성분은 예를 들어 인산염 및 탄수화물을 경우에 따라 또한 함유할 수 있다. 계면활성 물질은 바람직하게는 액체 구성성분에 첨가된다.
- [0127] 주형 재료 혼합물 제조시, 바람직하게는 먼저 내화성 주형 재료를 혼합용기 내에 넣고, 이어서 결합제의 고체 구성성분(들)을 첨가하고, 내화성 주형 재료와 혼합한다. 혼합 시간은 내화성 주형 재료와 고체 결합제 구성성분이 완전히 혼합되도록 선택된다. 혼합 시간은 제조되는 주형 재료 혼합물의 양과 사용된 혼합 단위에 의해 좌우된다. 혼합 시간은 바람직하게는 1분 내지 5분 사이에서 선택된다. 결합제의 액체 구성성분이 이어서 첨가되고, 바람직하게는 상기 혼합물이 여전히 교반되며, 이어서 상기 혼합물은 내화성 주형 재료의 입자가 결합제의 층으로 균등하게 코팅될 때까지 계속해서 혼합된다. 여기서 마찬가지로, 혼합 시간은 제조되는 주형 재료 혼합물의 양과 사용된 혼합 단위에 의해 좌우된다. 혼합 시간은 바람직하게는 1분 내지 5분 사이에서 선택된다. 또한, 액체 구성성분은 다양한 액체 구성성분들의 혼합물 뿐만 아니라 개개의 모든 액체 구성성분의 전체를 의미하며, 여기에서 후자는 또한 개별적으로 첨가될 수 있다. 동일한 방식으로, 고체 구성성분은 개별적으로 또는 함께 전술한 고체 구성성분 뿐만 아니라 개개의 모든 고체 구성성분의 전체를 의미하며, 여기에서 후자는 공동으로 또는 순차적으로 주형 재료 혼합물에 첨가될 수 있다.
- [0128] 또다른 실시형태에 따르면, 결합제의 액체 구성성분은 우선 내화성 주형 재료에 첨가될 수 있고, 그 후 고체 구성성분이 첨가될 수 있다. 또다른 실시형태에 따르면, 주형 재료의 중량에 대해 0.05 % 내지 0.3 %의 물이 내화성 주형 재료에 우선 첨가되며, 그 후 결합제의 액체 구성성분 및 고체 구성성분이 첨가된다. 이러한 실시형태의 경우, 주형 재료 혼합물의 처리 시간에 대해 놀라운 긍정적인 효과가 달성될 수 있다. 본 발명자는 고체 결합제 구성성분의 탈수 효과가 감소되고, 이에 따라 경화 과정이 지연된다고 생각한다.
- [0129] 상기 주형 재료 혼합물은 이어서 원하는 형태로 제조된다. 주형 형태의 경우 통상의 방법이 사용된다. 예를 들어, 주형 재료 혼합물은 심형 슈팅 기계를 사용하여 압축된 공기의 도움으로 주형 장치에 주입될 수 있다. 이어서, 주형 재료 혼합물은 결합제에 존재하는 물을 증발시키기 위하여 열에 의해 경화된다. 가열은 예를 들어 주형 장치에서 실시될 수 있다. 주형 장치에서 주조 주형을 완벽하게 경화시키는 것이 가능하다. 그러나, 주조 주형의 모서리 부위만 경화시키는 것도 또한 가능하므로, 주형 장치로부터 주조 주형을 떼어낼 수 있을 정도로 충분한 견고성을 갖고 있다. 그 후, 상기 주조 주형은 주형으로부터 물이 더 추출됨으로써 완벽하게 경화될 수 있다. 이는 예를 들어 오븐에서 실행될 수 있다. 또한, 물 추출은 예를 들어 감압 하에서 물을 증발시켜 실행될 수도 있다.

- [0130] 주조 주형의 경화는 가열된 공기를 주형 장치에 불어 넣음으로써 촉진시킬 수 있다. 상기 방법의 실시형태의 경우, 결합체에 존재하는 물이 빠르게 제거되므로, 상기 주조 주형은 산업적 이용에 적합한 시간 내에 견고해진다. 불어넣은 공기의 온도는 바람직하게는 100℃ 내지 180℃, 특히 바람직하게는 120℃ 내지 150℃ 이다. 가열된 공기의 유속은 바람직하게는 주조 주형의 경화가 산업적 이용에 적합한 시간 내에 발생할 수 있도록 조절된다. 시간은 제조된 주조 주형의 크기에 좌우된다. 경화는 5 분 이하, 바람직하게는 2 분 이하의 시간이 적합하다. 그러나, 매우 큰 주조 주형의 경우 더 오랜 시간을 필요로 할 수 있다.
- [0131] 주형 재료 혼합물로부터 물의 제거는, 주형 재료 혼합물을 마이크로파 조사에 의해 가열함으로써 실시될 수 있다. 그러나, 마이크로파 조사는 주조 주형이 주형 장치로부터 제거된 후에 실시되는 것이 바람직하다. 그러나, 주조 주형은 이를 허용하기에 이미 충분히 견고하여야 한다. 전술한 바와 같이, 이는 예를 들어 주형 장치에서 적어도 주조 주형의 바깥쪽 껍질을 경화함으로써 달성될 수 있다.
- [0132] 전술한 바와 같이, 주형 재료 혼합물은 또한 다른 유기 첨가물을 포함할 수 있다. 이러한 추가적인 유기 첨가물은 주형 재료 혼합물의 제조시에 첨가될 수 있다. 이 경우, 유기 첨가물은 천연 형태로 첨가되거나 또는 용액의 형태로 첨가될 수 있다.
- [0133] 수용성 유기 첨가물은 수용액의 형태로 사용될 수 있다. 유기 첨가물이 결합체에 용해될 수 있고 수개월 동안 상기 결합체에서 분해되지 않고 안정적이라면, 상기 첨가물은 또한 결합체에 용해될 수 있으며, 이에 따라 상기 결합체와 함께 주형 재료에 첨가될 수 있다. 비수용성 첨가물은 분산액 또는 페이스트의 형태로 사용될 수 있다. 분산액 또는 페이스트는 바람직하게는 분산매로서 물을 함유한다. 유기 첨가물의 용액 또는 페이스트는 또한 유기 용매에서 제조될 수 있다. 그러나, 유기 첨가물을 첨가하기 위해 용매가 사용된다면, 바람직하게는 물이 사용된다.
- [0134] 바람직하게는 분말 또는 단섬유로서 유기 첨가물이 첨가되며, 평균 입자 크기 및 섬유 길이는 바람직하게는 내화성 주형 재료 입자의 크기를 초과하지 않도록 선택된다. 특히 바람직하게는, 유기 첨가물은 약 0.3 mm의 메쉬(mesh) 크기를 갖는 여과기에서 여과될 수 있다. 내화성 주형 재료에 첨가되는 구성성분의 수를 감소시키기 위해, 입자성 금속 산화물과 유기 첨가물(들)이 주형 모래에 개별적으로 첨가되는 것이 아니라 미리 혼합되는 것이 바람직하다.
- [0135] 주형 재료 혼합물이 실란 또는 실록산을 포함한다면, 이는 일반적으로 미리 결합체에 혼입됨으로써 첨가된다. 실란 또는 실록산은 개별 구성성분으로서 주형 재료에 첨가될 수 있다. 그러나, 입자성 금속 산화물을 실란화시키는 것, 즉 금속 산화물을 실란 또는 실록산과 혼합하는 것이 특히 유리하며, 금속 산화물의 표면은 실란 또는 실록산의 얇은 층으로 코팅된다. 이와 같이 사전처리된 입자성 금속 산화물을 사용한다면, 처리되지 않은 금속 산화물에 비해 견고성이 증가되고 높은 대기 습도에 대한 내인성이 개선되었음이 발견된다. 전술한 바와 같이, 주형 재료 혼합물 또는 입자성 금속 산화물에 유기 첨가물을 첨가한다면, 이는 실란화 전에 하는 것이 유리하다.
- [0136] 본 발명에 따른 방법은 금속 주조를 위해 통상적인 모든 주조 주형, 예를 들어 심형 및 주형 제조에 적합하다. 매우 얇은 벽 단면 또는 복잡한 굴절 부위를 갖는 주조 주형이 이에 따라 매우 유리하게 제조될 수 있다. 특히, 절연 내화성 주형 재료 또는 발열 재료가 본 발명에 따른 주형 재료 혼합물에 첨가될 경우, 본 발명의 방법은 압탕두 제조에 적합하다.
- [0137] 본 발명에 따른 주형 재료 혼합물로부터 제조된 주조 주형 및/또는 본 발명에 따른 방법으로 제조된 주조 주형은, 비록 경화 이후의 주조 주형의 견고성이 주형이 제조된 후에 주물 주형으로부터 제거될 때 어려움을 야기할 만큼 크지는 않더라도, 제조 직후에 견고성이 높다. 또한, 상기 주조 주형은 높은 대기 습도 하에서도 안정성이 높으며, 이는 놀랍게도 주조 주형이 상대적으로 장기간 동안에도 문제없이 보관될 수 있다는 것을 의미한다. 상기 주조 주형은 추가적인 특이 장점으로써 기계적 부하에 대해 매우 높은 안정성을 가지므로, 주조 주형의 얇은 벽 단면 또는 복잡한 기하학적 구조를 갖는 단면이 구현될 수 있으며, 상기 주조 주형은 주물 과정에서 금속 정압(metallostatic pressure)으로 인해 변형되지 않는다. 따라서, 본 발명의 추가 목적은 전술한 본 발명에 따른 방법에 의해 수득된 주조 주형이다.
- [0138] 본 발명에 따른 주조 주형은 일반적으로 금속 주조, 특히 경금속 주조, 특히 바람직하게는 알루미늄 주조에 적합하다. 바람직한 실시형태에 따르면, 본 발명에 따른 주형 재료 혼합물로부터 제조된 주조 주형을 주조 이후에 재처리함으로써, 내화성 주형 재료가 재순환되며, 이에 따라 재생된 내화성 주형 재료가 획득되고, 상기 주형 재료는 이어서 주형 재료 혼합물의 제조에 다시 사용될 수 있으며, 이로부터 더 많은 주조 주형이 제조될 수 있



다.

- [0139] 특히 유리하게는, 사용된 내화성 주형 재료의 재생이 열 처리에 따라 실시된다.
- [0140] 이의 실시형태에 따르면, 입자성 금속 산화물, 특히 비결정질 이산화규소가 첨가된, 물유리에 기초한 결합제의 잔여물이 포함되어 있는, 사용된 내화성 주형 재료가 제공된다. 사용된 내화성 주형 재료는 열 처리되며, 여기서 사용된 내화성 주형 재료는 200℃ 이상의 온도로 가열된다.
- [0141] 사용된 내화성 주형 재료의 총 부피가 상기 온도에 도달되어야 한다. 사용된 내화성 주형 재료가 열 처리되는 시간은, 예를 들어 사용된 내화성 주형 재료의 양에 의존되거나, 또는 사용된 내화성 주형 재료에 여전히 부착되어 있는, 물유리 함유 결합제의 양에 의존된다. 또한, 처리 시간은 사전 주조에서 사용된 주조 주형이 이미 모래로 매우 분쇄되어 있는지 여부에 의존되거나, 또는 상대적으로 큰 단편 또는 덩어리를 여전히 포함하고 있는지 여부에 의존된다. 열 재생의 과정은 예를 들어 샘플링을 통해 관찰될 수 있다. 획득된 샘플은 주조 주형을 흔들 때 발생하는 것과 같은 가벼운 기계적 작용 하에서 흐트러진 모래로 분쇄되어야 한다. 내화성 주형 재료 입자간의 결합은, 열처리된 내화성 주형 재료가 큰 덩어리 또는 오염물질을 분리하는데 어려움 없이 여과될 수 있도록 약해져야 한다. 열처리 시간은 예를 들어 5분 내지 8시간 사이에서 선택될 수 있다. 그러나, 더 길거나 더 짧은 처리 시간도 또한 가능하다. 열 재생의 진행은 예를 들어 열처리된 주조 주형 모래의 샘플에서 산 소모량을 측정함으로써 관찰될 수 있다. 크롬철광 모래와 같은 주물 모래는 그 자체로 염기성을 가질 수 있으므로, 주물 모래는 산 소모량에 영향을 준다. 그러나, 상대적인 산 소모는 재생 진행의 매개변수로서 사용될 수 있다. 이를 위해, 우선 재생을 위해 제공된 사용된 내화성 주형 재료의 산 소모가 측정된다. 재생을 관찰하기 위해, 재생된 내화성 주형 재료의 산 소모가 측정되고, 이는 사용된 내화성 주형 재료의 산 소모와 연관된다. 재생된 내화성 주형 재료에서의 산 소모량은 본 발명의 방법에 따라 실시된 열처리의 결과로서 바람직하게는 10 % 이상이 감소된다. 바람직하게는, 사용된 내화성 주형 재료의 산 소모량에 비해 산 소모량이 20 % 이상, 바람직하게는 40 % 이상, 특히 바람직하게는 60 % 이상, 가장 바람직하게는 80 % 이상 만큼 감소될 때까지, 열처리가 계속된다. 산 소모량은 내화성 주형 재료의 50g에 대해 소모된 산을 ml로 나타내며, 상기 분석은 VDG 지시표 제28면(1979년 5월)에 개시된 방법과 유사하게, 0.1 n 염산을 사용하여 실시된다. 산 소모량을 측정하기 위한 방법이 예를 들어 더 자세하게 설명되어 있다. 사용된 내화성 주형 재료의 재생 방법에 대해서는 WO 2008/101668 A1에 더 상세하게 개시되어 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [0142] 하기에서, 본 발명은 실시예에 의해 그리고 첨부된 도면을 참조하여 더 상세하게 설명될 것이다:
- 도 1은 주형 재료 혼합물의 특성을 검사하기 위해 사용된 흡입관 심형을 나타낸다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0143] 사용된 측정방법:
- [0144] AFS 수: AFS 수는 VDG 지시표 제27면(German Foundry Society, Dusseldorf, 1999년 10월)에 따라 결정되었다.
- [0145] 평균 입자 크기: 평균 입자 크기는 VDG 지시표 제27면(German Foundry Society, Dusseldorf, 1999년 10월)에 따라 결정되었다.
- [0146] 산 소모량: 산 소모량은 VDG 지시표 제28면(German Foundry Society, Dusseldorf, 1979년 5월)에 포함된 규정에 따라 결정되었다.
- [0147] 시약 및 장비:
- [0148] 염산 0.1 n
- [0149] 수산화나트륨: 0.1 n
- [0150] 메틸 오렌지: 0.1 %
- [0151] 250 ml 플라스틱 병(폴리에틸렌)
- [0152] 보정된 부피측정 피펫
- [0153] 분석 수행:

- [0154] 만일 주물 모래가 여전히 결합된 주물 모래의 상대적으로 큰 덩어리를 포함하고 있다면, 상기 덩어리는 예를 들어 망치를 사용하여 잘게 부수고, 주물 모래는 1 mm의 메쉬 크기를 갖는 여과기로 여과된다.
- [0155] 50 ml의 증류수 및 50 ml의 0.1 n 염산이 피펫을 사용하여 플라스틱 병으로 이동시킨다. 이어서, 분석대상인 주물 모래 50.0 g을 깔때기를 사용하여 병에 넣고, 상기 병을 밀봉한다. 처음 5분 동안에는 매 분당 5초씩, 그 후에는 30분당 5초씩 격렬하게 상기 병을 흔든다. 각각 흔들고 난 후에, 모래를 수 초 동안 가라앉도록 하고, 병의 벽에 붙어 있는 모래는 병을 잠시 빙빙 돌려 세척한다. 휴지기 동안 병은 실온에서 유지한다. 3시간 후에 함유물을 중간 여과기(백색 스트립, 직경 12.5 cm)를 통해 여과한다. 깔때기와 액체 집적용 비커는 모두 건조된 상태여야 한다. 여과액의 처음 몇 ml는 폐기한다. 여과액의 50 ml를 300 ml의 적정 플라스크로 피펫하고, 지시약으로서 3방울의 메틸 오렌지를 첨가한다. 이어서, 상기 여과액은 0.1 n의 수산화나트륨으로 적색에서 황색으로 적정된다.
- [0156] 계산:
- [0157]  $(0.1 \text{ n의 염산 } 25.0 \text{ ml} - 0.1 \text{ n 수산화나트륨의 소비된 ml}) \times 2 = \text{산 소모량 ml} / \text{주물 모래 } 50 \text{ g}$
- [0158] 부피 밀도(bulk density)의 측정
- [0159] 1000 ml의 표시로 한정된 측정 실린더를 칭량한다. 이어서, 시험대상인 샘플을 동시에 분말 깔대기를 통해 측정 실린더에 넣고, 상기 방법에서 원뿔 모양의 분말이 측정 실린더의 폐쇄부 상에 형성된다. 상기 분말 원뿔은 눈금자를 이용하여 긁어내어, 측정 실린더의 개구부에 걸쳐 이동되며, 측정 실린더를 다시 칭량한다. 상기 차이는 부피 밀도에 대응한다.
- [0160] 실시예 1
- [0161] 계면활성 물질이 주조 주형의 견고성 및 밀도에 미치는 영향
- [0162] 1. 주형 재료 혼합물의 제조 및 시험
- [0163] 주형 재료 혼합물의 시험을 위해, 도 1에 도시된 흡입관 심형을 제조하였다.
- [0164] 주형 재료 혼합물의 조성은 표 1에 개시되어 있다. 흡입관 심형의 제조를 위해 하기의 작업 단계를 실시하였다:
- [0165] 표 1에 기재된 성분을 혼합기에서 혼합하였다. 이를 위해, 규사를 먼저 주입하고, 물유리 및 임의의 계면활성 물질을 교반하면서 첨가하였다. 물유리로서, 칼륨을 일부 갖는 나트륨 물유리가 사용되었다. 물유리의  $\text{SiO}_2$  :  $\text{M}_2\text{O}$ 의 비율은 약 2.2였으며, M은 나트륨과 칼륨의 합계를 나타낸다. 1분 동안 혼합물을 혼합한 후에, 필요에 따라 비결정질 이산화규소를 첨가하면서, 계속 교반하였다. 이어서, 혼합물을 추가 1분 동안 교반하였다.
- [0166] 주형 재료 혼합물은 6.5 L 심형 슈팅 기계(Roperwerk - Giessereimaschinen GmbH, Viersen, DE에서 제조됨)의 저장함으로 이동되고, 상기 기계의 주형 장치는  $180^\circ\text{C}$ 로 가열되었다.
- [0167] 주형 재료 혼합물은 압축 공기(2 bar)에 의해 주형 장치로 불어넣고, 주형 장치에서 추가 50초 동안 잔류하였다.
- [0168] 혼합물의 경화를 촉진시키기 위해, 뜨거운 공기(3 bar, 주형 장치에 유입시  $150^\circ\text{C}$ )를 마지막 20초 동안 주형 장치를 통과시켰다.
- [0169] 상기 주형 장치는 개방되었으며, 흡입관이 제거되었다.
- [0170] 휨 강도(flexural strength)를 측정하기 위해, 시험체를 3-포인트 휨 장치가 장착된 Georg Fischer 강도 시험 장치(DISA Industrie AG, Schaffhausen, CH)에 놓았으며, 시험 바를 파괴하는 데 요구되는 힘을 측정하였다.
- [0171] 휨 강도는 하기 개요에 따라 측정되었다:
- [0172] - 주형 장치로부터 제거된 후 10초(열간 강도);
- [0173] - 주형 장치로부터 제거된 후 1시간(냉간 강도);
- [0174] - 상대습도 75% 및  $30^\circ\text{C}$ 에서 조절 공기 캐비닛에서 냉각된 심형을 3시간 저장.

[0175]

주형 재료 혼합물의 조성

	규사	알칼리성 물유리	비결정질 이산화 규소	계면활성 물질	
1.1	100 GT	2.0 <sup>a)</sup>			비교예, 본 발명에 따르지 않음
1.2	100 GT	2.0 <sup>a)</sup>	0.5 <sup>b)</sup>		비교예, 본 발명에 따르지 않음
1.3	100 GT	2.0 <sup>a)</sup>		0.5 <sup>c)</sup>	비교예, 본 발명에 따르지 않음
1.4	100 GT	2.0 <sup>a)</sup>	0.5 <sup>b)</sup>	0.5 <sup>c)</sup>	본 발명에 따름
1.5	100 GT	2.0 <sup>a)</sup>	0.5 <sup>b)</sup>	0.5 <sup>d)</sup>	본 발명에 따름
1.6	100 GT	2.0 <sup>a)</sup>	0.5 <sup>b)</sup>	0.5 <sup>e)</sup>	본 발명에 따름
1.7	100 GT	2.0 <sup>a)</sup>	0.5 <sup>b)</sup>	0.5 <sup>f)</sup>	본 발명에 따름
1.8	100 GT	2.0 <sup>a)</sup>	0.5 <sup>b)</sup>	0.5 <sup>g)</sup>	본 발명에 따름
1.9	100 GT	2.0 <sup>a)</sup>	0.5 <sup>b)</sup>	0.10 <sup>h)</sup>	본 발명에 따름
1.10	100 GT 재생 <sup>i)</sup>	2.0 <sup>a)</sup>	0.5 <sup>b)</sup>		비교예, 본 발명에 따르지 않음
1.11	100 GT 재생 <sup>i)</sup>	2.0 <sup>a)</sup>	0.5 <sup>b)</sup>	0.5 <sup>e)</sup>	본 발명에 따름

[0176]

<sup>a)</sup> SiO<sub>2</sub> : M<sub>2</sub>O의 비가 약 2.2인 알칼리성 물유리; 물유리의 총량을 기준으로 함.

[0177]

<sup>b)</sup> Elkem Microsilica<sup>®</sup> 971 (발열성 규산; 전기 아크 용광로에서 제조); 부피 밀도 300-450 kg/m<sup>3</sup> (제조사 데이터)

[0178]

<sup>c)</sup> Melpers<sup>®</sup> 0030 (수중 폴리카르복실레이트 에테르, 제조사 BASF)

[0179]

<sup>d)</sup> Melpers<sup>®</sup> VP 4547/240 L (수중 변형된 폴리아크릴레이트, 제조사 BASF)

[0180]

<sup>e)</sup> Texapon<sup>®</sup> EHS (수중 2-에틸헥실 황산염, 제조사 Cognis)

[0181]

<sup>f)</sup> Glukopon<sup>®</sup> 225 DK (수중 폴리글루코시드, 제조사 Cognis)

[0182]

<sup>g)</sup> Texapon<sup>®</sup> 842 (수중 소듐옥틸 황산염, 제조사 Lakeland)

[0183]

<sup>h)</sup> Castament<sup>®</sup> FS 60 (변형된 카르복실레이트 에테르, 고형물, 제조사 BASF)

[0184]

<sup>i)</sup> 열처리된, 혼합물 1.6으로부터 사용된 모래 (90분, 650℃)

[0185]

강도 시험의 결과가 하기 표 2에 요약된다.

표 2

[0186]

휨 강도

	열간 강도 [N/cm <sup>2</sup> ]	냉간 강도 [N/cm <sup>2</sup> ]	조절 공기 캐비닛에서 저장한 후 [N/cm <sup>2</sup> ]	심형 중량 [g]*	
1.1	80	400	10	1255	비교예, 본 발명에 따르지 않음
1.2	170	410	150	1256	비교예, 본 발명에 따르지 않음



1.3	80	420	10	1310	비교예, 본 발명에 따르지 않음
1.4	180	460	210	1317	본 발명에 따름
1.5	170	450	180	1315	본 발명에 따름
1.6	180	440	200	1310	본 발명에 따름
1.7	160	430	150	1319	본 발명에 따름
1.8	170	440	200	1321	본 발명에 따름
1.9	150	400	210	1280	본 발명에 따름
1.10	140	350	110	1201	비교예, 본 발명에 따르지 않음
1.11	160	410	160	1299	본 발명에 따름

[0187]

결과

[0188]

비결정질 이산화규소 뿐만 아니라 계면활성 물질도 함유하지 않는 주형 재료 혼합물(혼합물 1.1)은, 자동화된 심형 생산 공정에 충분하지 못한 열간 강도를 갖는다. 상기 주형 재료 혼합물로 제조된 심형은 낮은 슈팅 압력에서 심형의 거부 반응(낮은 기계적 안정성, 주조 프로파일로 약점의 이전)을 야기할 수 있는 느슨한 구조를 나타낸다. 상기 결합 프로파일은 슈팅 압력을 5 bar까지 증가시킴으로써 상쇄될 수 있다.

[0189]

비결정질 이산화규소가 주형 재료 혼합물에 첨가될 때(혼합물 1.2), 열간 강도가 유의적으로 증가된다. 밀집도 및 유동성에 대한 정보를 제공해 주는 심형의 중량은 혼합물 1.1의 심형 중량과 비교할 수 있다. 또한, 심형 표면의 밀집도는 혼합물 1.1과 비교할 수 있고, 2 bar에서 주요 구조의 느슨함을 나타낸다.

[0190]

비결정질 이산화규소를 첨가하지 않고 계면활성 물질이 사용될 때(혼합물 1.3), 심형의 중량이 증가될 수는 있지만, 열간 강도에 긍정적인 효과를 보여주지 못한다. 심형의 밀집도는 향상되므로, 느슨한 구조가 혼합물 1.1 및 1.2에서보다 더 적다.

[0191]

두 개의 주형 재료 성분이 함께 사용될 때, 즉 비결정질 이산화규소 뿐만 아니라 계면활성 물질이 첨가될 때(혼합물 1.4 내지 1.9)만, 열간 강도 및 심형 중량 모두의 증가가 관찰된다. 혼합물 1.4 내지 1.9는 냉간 강도 뿐만 아니라 내습성 면에서 혼합물 1.1 내지 1.3을 사용한 경우보다 더 높은 값을 갖는다. 심형의 농축은 주형 재료 혼합물의 증가된 유동성에 의해 향상되므로, 이에 따라 기계적 안정성이 더 증가된다. 혼합물 1.1 및 1.2에서 나타난 바와 같은 느슨한 구조는 최소화되어 있다.

[0192]

혼합물 1.10, 및 1.11의 비교는 특히 재생된 모래(이 경우, 열적 재생)가 사용될 경우에 계면활성 물질의 첨가가 매우 유리하다는 것을 보여준다. 이 경우에, 강도 및 심형 중량은 예를 들어 새로운 규사를 사용할 때보다 현저하게 상승하는 결과를 가져온다.

**도면**

**도면1**

