

# 인산염계 실리카 매몰재의 성분변화에 따른 티타늄의 주조특성\*

연세대학교 치과대학 치과재료학교실 및 치과재료학연구소

은진원 · 김경남 · 이상배 · 김광만

---

## The Casting Characteristics of Pure Titanium According to Change of the Composition of Phosphate-bonded SiO<sub>2</sub> Investments

Jin-Won Eun, Kyoung-Nam Kim, Sang-Bae Lee,  
Kwang-Mahn Kim

Department of Dental Materials and Research Institute of Dental Materials, College of Dentistry,  
Yonsei University, Seoul 120-752, Korea

A large increase in the use of titanium in dentistry is driven by the desire to take advantage of titanium's excellent biocompatibility and its high resistance to corrosion. The development of investments suitable for titanium castings is critical because their mechanical properties are greatly affected by the surface-reacted layer.

The purposes of this study were to evaluate the characteristics of Titanium Vest II(CO) and experimentally produced four phosphate-bonded SiO<sub>2</sub> investments(EA, EB, EC, ED). A great deal of attention was focused on the influence of investments, such as setting time, compressive strength, casting compatibility, casting defects, surface microhardness and interfacial zone of the cast titanium.

The following results were obtained;

1. The setting time of all experimental groups were significantly shorter than control group(P<0.05).
2. Experimental groups were significantly greater than control group in compressive strength of 1hr and 2wks(P<0.05) and there was no significant difference among the experimental groups(P>0.05). Compressive strength after 2wks was significantly greater than 1hr in all tested groups(P<0.05).
3. EA was showed the highest casting compatibility and CO the lowest.
4. There was no fin in the castings of all groups. There were small porosities in a dental x-ray inspection of EA.
5. CO was showed the highest microhardness at the distance of 50  $\mu$ m from the surface.
6. The interfacial zone was composed of four layers in all groups. There was irregular and thick layer in CO.

According to these results, titanium is castable with experimentally produced phosphate-bonded SiO<sub>2</sub> investments. In addition, there is room for further investigation of investment materials to improve the precise casting of titanium.

**Key Words** : titanium investment, surface-reacted layer, castability, reactivity, hardnesss

J Korean Res Soc Dent Mater 26(2):191-199, 1999

## 서 론

티타늄은 생체친화성과 내부식성이 우수하여 가공 과정을 거쳐 거의 모든 임플란트 소재로 사용되고 있으며 최근에는 주조 기술의 향상으로 주조용 치아수복 보철물도 제작할 수 있게 되었다. 금 합금, 니켈-크롬 합금, 코발트-크롬 합금 등을 주조할 때는 치과 보철물 형태로 제작한 왁스 모형을 석고계나 인산염계 매물재로 매몰하고 최고 온도로 가열한 후 용융된 합금을 주조하지만 티타늄은 주조할 때 매물재와 반응성이 높아 상당히 두껍고 제거하기 어려운 반응층을 형성하기 때문에 1970년대 말 이후에야 비로서 순 티타늄의 주조가 시작되었다(Miyazaki, 1995). 티타늄 주조에 대한 연구로 여러 가지 실험용 및 상용 주조기와 매물재의 개발이 이루어졌고 1980년대 후반이래 빠르게 발전하고 있다.

티타늄 주조용 매물재는 티타늄의 용융점(1680℃)에 견딜 수 있는 충분한 내열성, 주조압을 견딜 수 있는 강도 및 티타늄의 주조 수축을 보상할 수 있는 팽창이 필요하다. 또한 주조후 티타늄의 산화를 억제할 수 있는 화학적 안정성이 있어야 하고 쉽게 제거될 수 있어야 한다. 티타늄은 고온에서 산소, 수소, 질소 등과 쉽게 반응하므로 티타늄 주조기는 진공 상태에서 불활성인 알곤가스나 헬륨가스를 주입하여 주조한다(Watanabe 등, 1997).

용융된 티타늄과 매물재가 반응하는 측면에서 볼 때 칼시아, 질코니아, 마그네시아가 알루미늄, 실리카보다 더 안정하며, 내열재로서 알루미늄과 마그네시아의 선호도가 증가추세에 있다(Mori 등, 1997). Watari(1989)는 열역학적인 면에서 칼시아와 마그네시아의 안정성을 설명했고, Miyakawa 등(1989)도 결합재가 티타늄에 불안정하므로 인산염계와 에틸실리카계 내의 인과 규소가 티타늄 내로 침투한다는 사실을 보고하였다. 통상의 실리카 매물재는 저렴하며 팽창성이 좋기 때문에 주조체 계면에서 심각한 반응층을 볼 수 있음에도 불구하고 계속 개발되고 있다. 실리카 매물재인 Ohara system은 1200℃까지 가열한 후 300℃까지 냉각하여 주조되며 실리카 매물재를 개발하는 일련의 실험에서 석영이 크리스토파라이트보다 더 안정함이 보고되었다(Miyazaki, 1993).

주조 성질에 관련된 연구로는 Russell 등(1993)의 주

조물 기포검사, Miyakawa 등(1989)의 주조표면층의 계면 관찰, Watanabe 등(1997)의 주조 압력차의 영향, Morten 등(1995)의 매물재의 가스투과성과 주조와의 관계 등이 있다. Iwasaki와 Oyagi(1991)는 Cerevest DM과 Cerevest D를 800℃에서 소환하고 실온까지 냉각하여 아크 용융과 원심주조기로 주조한 티타늄 주조물의 표면오염도를 연구하였다.

Miyazaki 등(1990)은 가열하는 동안 알루미늄과 마그네시아가 반응하여 형성된 spinel이 1100℃와 1200℃에서 빠르게 팽창하는데 기여한다고 보고했다.

티타늄 주조용 매물재의 개발은 티타늄의 안정성과 기계적인 면, 조작과 비용을 함께 만족시키는 내열재와 결합재의 적절한 구성에 초점을 두어야 한다. 폭넓은 연구에도 불구하고 모든 요구조건을 충족시키는 이상적인 매물재는 아직 개발되지 못하고 있다. 본 연구에서는 실리카를 근간으로 하여 내열재의 구성 성분비를 달리한 네 종류의 시험용 매물재를 개발하고, 시판 중인 Ohara system과 비교하여 그 결과를 보고한다.

## 연구재료 및 방법

### 가. 연구재료

#### 1. 실리카 매물재의 제조

각 원료를 Ball-Mill에서 3시간 동안 분쇄하여 58.86  $\mu\text{m}$ 의 입도로 조절하고, Table 1의 함량으로 V형 혼합기에서 2시간 동안 혼합하여 시험군 EA, EB, EC, ED를 제조하였다(Table 1).

#### 2. 액의 제조

시판중인 40%의 colloidal silica(Ludux 42, Dupont Co., U.S.A.)를 2차 증류수에 희석하여 15%의 colloidal silica 용액을 제조하였다. CO는 제조자의 지시에 따른 액을 별도로 사용하였다.

### 나. 연구방법

시험 제조된 EA, EB, EC, ED와 대조군 CO를 사용하여 경화시간, 압축강도를 측정하고 주조후 주조체의 주조적합성, 주조결합, 표면미세경도 및 표면반응층 분석을 시행하였다.

#### 1. 경화시간 측정

각각의 매물재 100 g에 EA, EC는 17 ml, EB, ED 및 CO는 15 ml의 액을 첨가하고 40초간 진공혼합한 후 내

Table 1. The composition of the five different phosphate-bonded investments

Materials	Code	SiO <sub>2</sub>		MgO	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
		Quartz	Cristobalite			
Exp. A	EA	61	15	12	12	-
Exp. B	EB	76	-	12	12	-
Exp. C	EC	58	15	12	12	3
Exp. D	ED	73	-	12	12	3
Titanium Vest II*	CO		69	5	5	21

\*Ohara Co., Japan, Batch No. 706020

경 70 mm, 높이 50 mm의 탄성재 주형에 시험 재료를 조금씩 흘려 넣고 진동을 주어 상부를 평평하게 하였다. 무게 1/4 lb, 끝직경 2.10 mm인 길모아 침으로 매몰재 표면에 수직이 되도록 5초 간격으로 눌러보아 혼합시작부터 압흔이 생기지 않는 시간을 측정하고 5개 측정값의 평균을 경화시간으로 기록하였다.

2. 압축강도 측정

내경 20 mm, 높이 40 mm의 원주형 PTFE polytetrafluorethylene) 몰드에 혼합된 매몰재를 채우고 상부를 슬라이드 글라스로 덮은 후 표면이 직각이 되도록 경화시켰다. 1시간, 2주간 실온에서 보관한 후 만능시험기(Instron 6022, Instron Co., U.K.)를 이용하여 cross-head speed 5 mm/min의 조건으로 각 군당 5개씩 최대압축강도를 측정하였다.

3. 주조적합성 측정

직경 1.9 mm, 두께 1 mm인 원형 망의 왁스패턴을 100개의 원형이 포함되도록 가로 28 mm, 세로 32 mm의 직사각형 모양으로 절단한 후 직경 4 mm, 길이 5 mm의 주입선을 붙여서 왁스모형을 제작하였다(Fig. 1). 매몰된 시편을 Table 2의 소환조건에 따라 소환하고 300℃까지 냉각하였다. 99.5% 상용 순 티타늄(Biotan, Schutz-Dental GmbH, Germany) 34 g을 진공 원심 주조기(Tycast 3000, Jeneric Pentron Co., U.S.A.)를 사용하여 주조하였다. 주조 후 완전하게 형성된 원형의 수를 측정하여 주조적합성의 차이를 평가하였다.

4. 주조결합 측정

주조적합성을 측정한 시편을 교합필름에 올려놓고 치과용 표준 방사선 촬영기(Kaycor X-70S, Yoshida Co., Japan)를 이용하여 70 kVp, 15 mA로 0.6 초간 방사선을

Table 2. The firing schedule of the investments tested in this study

Heating Program	Time
Waiting time	15-20 min
Drying time	100℃, 1hr
Heating	3℃/min → 300℃
Hold	30min
Heating	3℃/min → 800℃
Hold	30min
Heating	3℃/min → 1170℃
Hold	30min
Cooling	-5℃/min → 300℃
Casting temp	300℃
Total time	Heating 9hr, Cooling 3hr

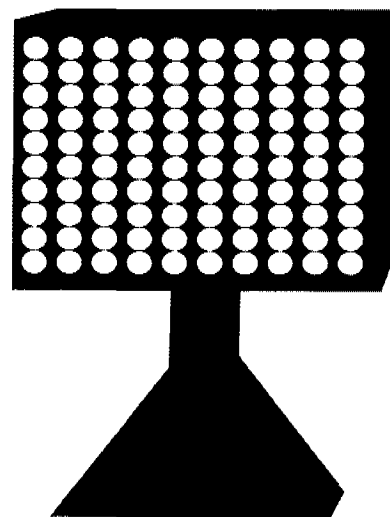


Fig. 1. Schematic representation of the wax pattern tested.

조사하였다. 현상된 필름과 사진상에서 기포 및 균열 여부를 측정하였다.

5. 표면미세경도 측정

주조된 티타늄 시편에서 가로 10 mm, 세로 10 mm로 절단한 시편을 에폭시 레진에 포매한 후 200번부터 1200번까지 SiC 연마지로 연마하고 0.5 μm 알루미나 분말로 정밀 연마하였다. 미세경도기(DMH2, Matsuzawa Seiki Co., Japan)를 이용하여 100 g의 하중을 15초간 가하여 비커스 경도(Vickers hardness)를 측정하였다. 주조체의 한쪽 표면에서부터 내면으로 50 μm씩 이동하여 반대쪽 표면에 도달할 때까지의 경도 변화를 측정하여 3개 시편의 평균값을 구하였다.

6. 표면반응층 분석

주조된 티타늄 시편에서 가로 10 mm, 세로 10 mm로 절단한 시편을 에폭시 레진에 포매한 후 200번부터 1200번까지 SiC연마지로 연마한 후 0.5 μm 알루미나 분말로 정밀 연마하였다. 85 ml의 2차 증류수에 99.9% HF 10 ml과 61% HNO<sub>3</sub> 5 ml을 넣어 부식액을 만들고 면봉에 묻혀 3초간 부식시켰다. 이후 증류수로 세척하고 금속현미경(Versamet-2, Union, Japan)으로 300배, 600배의 배율로 계면을 관찰하였다.

EDS(Energy Dispersive Spectroscopy)분석을 위하여 위와 동일하게 제작하여 연마하고, 알콜에서 10분간 초음파 세척하고 건조한 후 gold 코팅하였다. 이후 EDS(KeveX 3521, Keven Co, U.S.A)를 이용하여 표면으로부터 100 μm 깊이까지 주사하여 성분을 측정하였다.

7. 통계처리

매물재의 실리카 함량에 따른 경화시간, 압축강도는 비모수적 통계방법중 Kruskal-Wallis Test 및 Tukey grouping을 사용하여 95%의 유의수준에서 유의차를 검정하였다.

연구성적

가. 경화시간

시험제조된 티타늄 주조용 매물재의 경화시간은 대조군에 비하여 유의성있게 짧았으며(P<0.05), 실리카성분으로 크리스토팔라이트를 함유한 군(EA,EC)이 함유하지 않은 군(EB,ED)보다 유의성있게 길었고(P<0.05), 알루미나를 첨가한 군이 유의성있게 길었다(P<0.05, Table 3).

나. 압축강도

시험한 모든 군의 압축강도는 Table 4와 같았으며 1 시간보다는 2주후에 유의성있게 증가하였고 모든 시험군의 압축강도는 대조군보다 유의성있게 높았다(P<0.05). 각 시간에서 시험군간의 압축강도는 유의성 있는 차이가 없었다(P>0.05).

다. 주조적합성

각 매물재간의 주조적합성의 차이는 Table 5와 같았다. 다섯 가지 매물재 중에서 EA가 가장 높은 적합성을 보였고 CO가 가장 낮은 적합성을 보였다(Table 5).

라. 주조결함

각 매물재를 이용하여 주조한 주조체의 방사선사진

Table 3. The setting time of the investments tested

Materials	Time(min)	Tukey grouping
EA	2'56" ± 6"	C
EB	2'27" ± 3"	D
EC	3'43" ± 7"	B
ED	2'58" ± 4"	C
CO	4'29" ± 3"	A

A, B, C, D : Statistical grouping of materials tested (Kruskal-Wallis test & Tukey test P<0.05)

Table 4. The compressive strength of the investments tested at 1hr and 2wks(MPa)

Materials	1hr. strength	2wks. strength	Tukey grouping	
			1hr.	2wks.
EA	10.3±2.1	26.1±6.4*	A	A
EB	11.6±0.6	30.5±3.4*	A	A
EC	11.5±3.7	31.0±1.9*	A	A
ED	10.7±3.2	32.1±0.8*	A	A
CO	3.9±0.9	21.4±2.4*	B	B

A, B: Statistical grouping of materials tested (Kruskal wallis test & Tukey test P<0.05)

\* : Significant difference between testing periods(P<0.05)

Table 5. Casting success of the castings by the investments (%)

Materials Code	EA	EB	EC	ED	CO
Average ± st.	97.3 ± 4.6	90.7 ± 6.0	93.3 ± 1.2EB	94.7 ± 5.9	87.3 ± 18.6

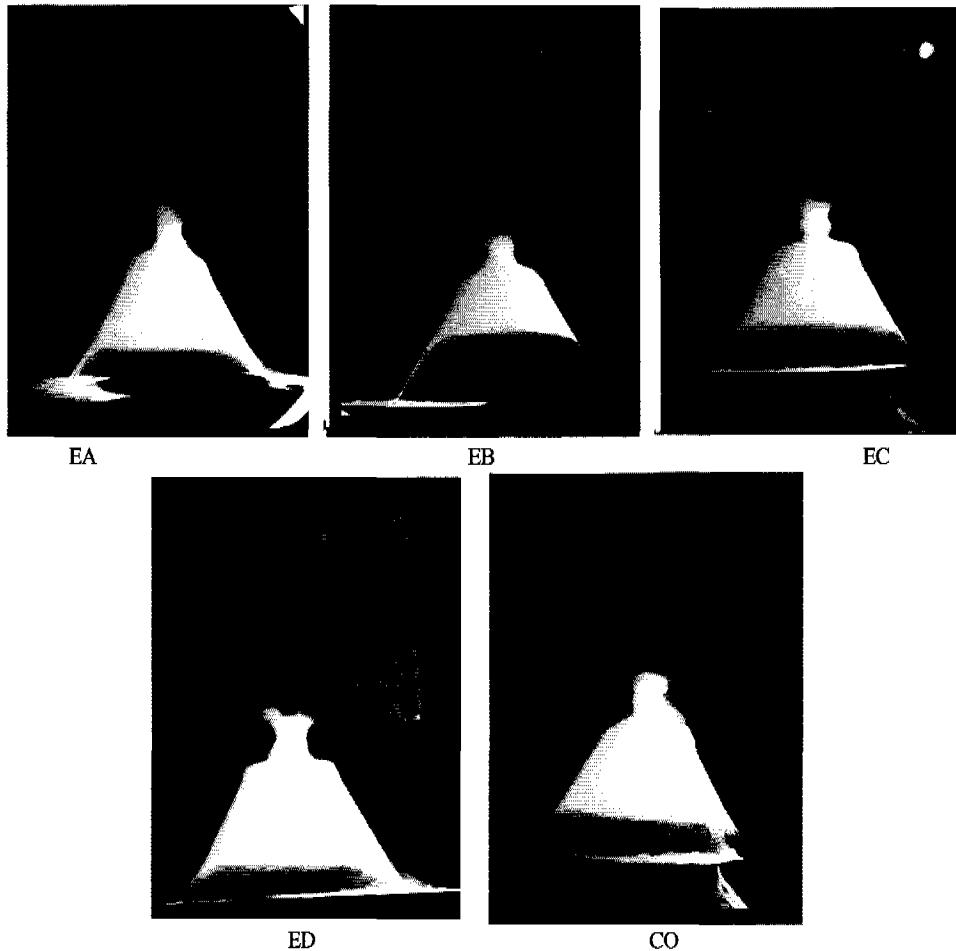


Fig. 2. X-ray radiographs of mesh patterns.

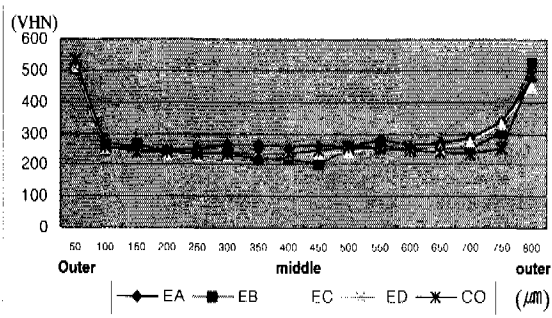


Fig. 3. Microhardness distribution of the castings in various areas.

Table 6. Surface defects and internal defects by a dental radiographic inspection

Materials Code	EA	EB	EC	ED	CO
Crack	-	-	-	-	-
Fin	-	-	-	-	-
Pore	+	-	-	-	-

- no, + slight, ++ moderate

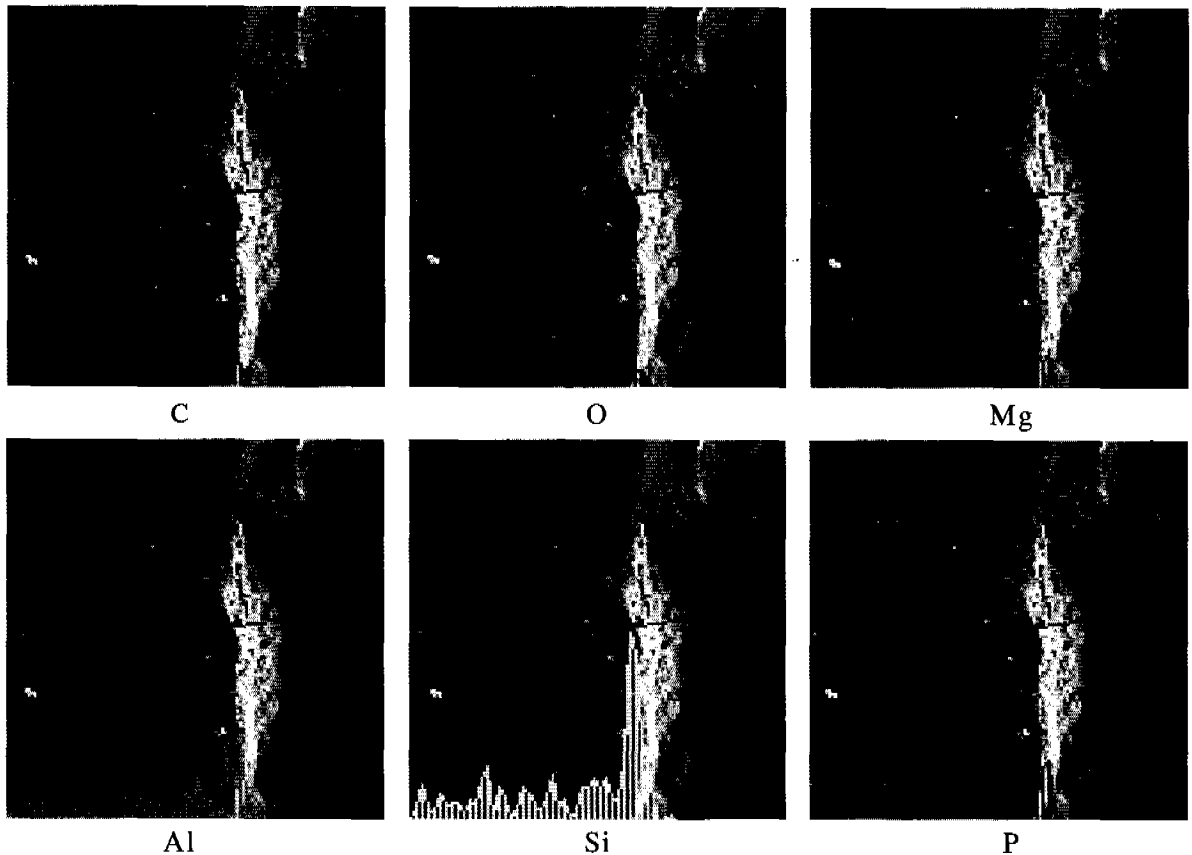


Fig. 4. EDS showing the interfacial zone of the cast Titanium using EA.

조사 결과 모든 군에서 균열과 fin이 관찰되지 않았고 기포는 EA에서 관찰되었다(Table 6, Fig. 2).

마. 표면미세경도

각 표면으로부터 50  $\mu\text{m}$  지점의 경도값은 CO가 가장 높았고 모든 군이 100  $\mu\text{m}$  지점에서 본래 경도값을 회복하였다(Fig. 3).

바. 표면반응층분석

각 매물체에 따른 주조체의 표면반응층은 최외각층과 검은 선으로 보이는 두 번째층, 기둥모양의 세 번째 침투층 및 침상조직으로 구성된 네 번째층으로 관찰되었다. 각 매물체에 따라 주조체 층상구조의 형태와 두께에 차이가 있었는데 최외각층은 EA가 EC보다 두꺼웠고 EB가 ED보다 두꺼웠다. CO는 시험군보다 불규칙한 최외각 반응층이 관찰되었다(Fig. 5). EDS의 선형 주사 분석결과 P, Si, Al, C, O, Mg는 티타늄 표면으로부터 100  $\mu\text{m}$ 까지 침투하였다(Fig. 4).

총괄 및 고찰

일반적으로 구강내에서 사용하는 수복물은 생체적 합성, 적절한 기계적 성질 등의 다양한 특성이 요구되며 교합압으로 인한 응력발생, 음식물에 의한 온도변화와 그에 따르는 열팽창 및 수축현상, 산도변화 등을 겪게 된다(김경남, 1996). 특히 일부 치과주조용 비귀 금속 합금은 니켈과 베릴륨을 함유하고 있어 알레르기 의 논란을 일으키며 금합금과 같은 불성을 나타내지 못하는 반면 티타늄은 우수한 생체적합성, 높은 내부식성, 낮은 비중 등의 바람직한 물리적, 기계적 성질로 인하여 최근 그 사용이 증가 추세에 있다. 그러나 주조 시 용융온도(1680 $^{\circ}\text{C}$ )가 높고 단단하며 제거하기 어려운 매물체와의 반응층을 형성하기 때문에 금합금보다 주조하기가 어려운 단점이 있다(Russel 등, 1998). 따라서 티타늄을 치과영역에서 사용하기 위해서는 고온에서 안정하고 적절한 물리적 성질을 갖는 매물체의 개발이 필요하다.

치과용 금속 수복물의 제작에는 왁스 소실법이 보편적으로 사용되며 매물체는 저온 매물체와 고온 매물체

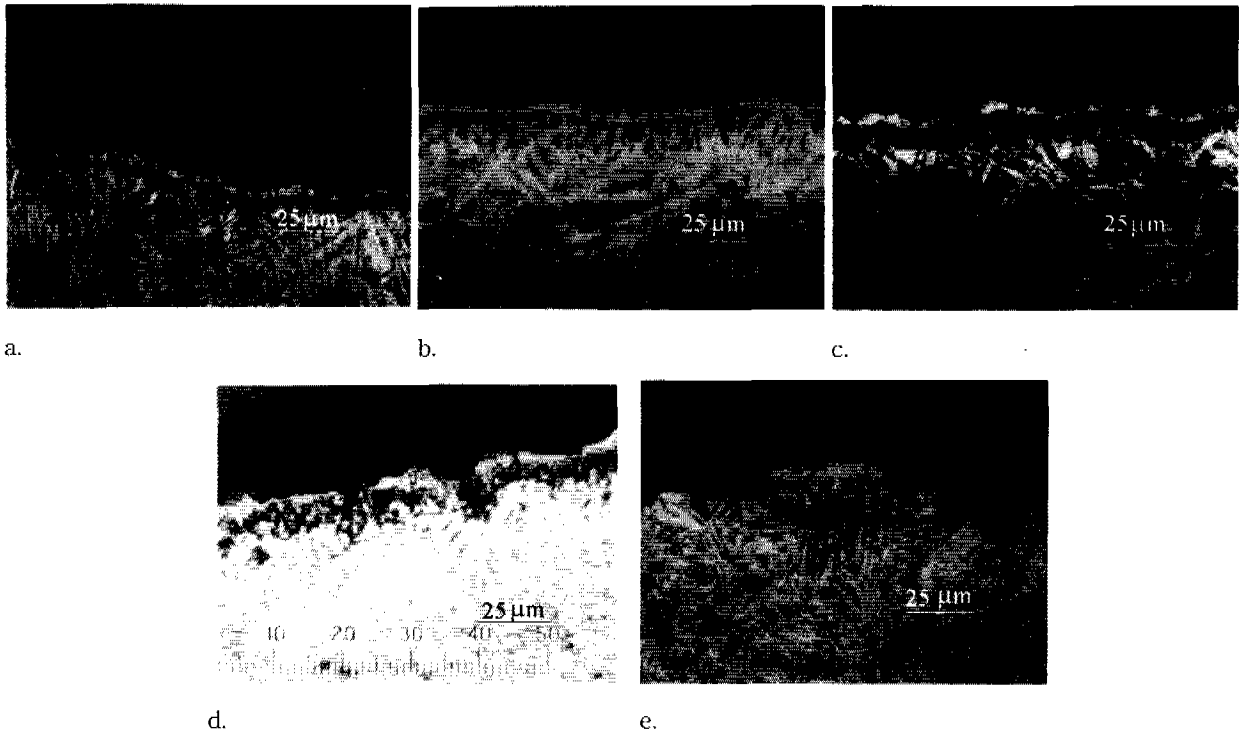


Fig. 5. Metallographic microscopy of the titanium-investment interfaces:  
 a: EA, b: EB, c: EC, d: ED, e: CO.

로 분류한다. 이들 매몰재는 최고 온도까지 가열한 후 일정 시간 계류시키고 치과 주조용 합금을 용융시켜 주조하게 된다. 그러나 티타늄은 고온에서 매몰재와의 반응성이 높아 최고온도에서 주조하면 티타늄과 매몰재의 반응층이 형성되어 수복물로 사용할 수 없는 단점이 있어 티타늄 주조용 매몰재는 최고온도로 가열한 후 다시 낮은 온도 또는 실온으로 냉각시키고 주조하게 된다.

따라서 티타늄 주조용 매몰재는 충분한 내열성을 갖고 있어야 하며 용융된 티타늄과 최소로 반응해야 하고 고온에서 견딜 수 있는 충분한 강도를 갖고 있어야 한다. 그리고 티타늄 주조용 매몰재는 고온에서 분해되지 말아야 하며 금속의 수축을 보상할 수 있을 정도로 충분히 팽창해야 한다. 현재 많은 종류의 티타늄 주조용 매몰재가 개발되어 소개되고 있지만 이러한 조건에 부합되는 것은 아직 없는 실정이다.

일반 치과 주조용 매몰재와 마찬가지로 티타늄 주조용 매몰재도 내열재와 결합재로 구성되어 있다. 내열재는 내열성이 뛰어난 실리카가 주로 사용되었지만 티타늄과 반응층을 형성하므로 실리카보다 반응층 형성이 적은 알루미늄, 질코니아, 칼시아 등의 사용을 시도하고 있다. 본 연구에서는 실리카중 석영과 크리스토프

발라이트의 비율을 조정하고 알루미늄을 첨가한 새로운 조성의 매몰재를 제조하였다. 그리고 결합재는 마그네시아와 인산염화합물인 ammonium diacid phosphate( $NH_4H_2PO_4$ )를 사용하였다.

실리카 매몰재의 경화시간은 마그네시아와  $NH_4H_2PO_4$ 와 같은 결합재의 함량에 따라 조절이 가능하다. 본 연구에서 시험군의 경화시간이 대조군보다 짧은 이유는 시험군이 대조군에 비하여 결합재인  $MgO$ 와  $NH_4H_2PO_4$ 의 함량이 많았기 때문인 것으로 생각되며 적절한 매몰재의 강도와 관련하여 본 연구에서 첨가한 각 12wt%보다는 적은 함량으로 첨가량을 조절할 필요가 있다고 판단되었다.

매몰재의 팽창은 티타늄 주조체의 변연적합성을 좌우하는 인자이다. 실리카 매몰재는 실리카 동소체중 석영이나 크리스토프발라이트를 이용하여 팽창을 일으키게 된다. 크리스토프발라이트는 팽창량이 큰 반면 고온에서 불안정하므로 고온에서 비교적 안정한 석영이 주성분으로 사용되며 입자크기와 총 조성에서 차지하는 비율에 따라 팽창량은 달라지게 된다.

매몰재는 주조시 주조압력을 지탱하기 위해서는 강도가 높아야 한다. 강도가 낮은 매몰재는 주조시 주조압을 견디지 못하고 파절되어 정밀한 주조체를 만들지

못하게 된다. 강도에 영향을 미치는 인자로는 위에서 언급한 결합재 이외에 소환과정에서 발생한  $P_2O_5$ 와 실리카사이의 결합반응으로 규소인산염이 형성되어 매몰재의 강도를 증가시킨다. 본 연구에서는 매몰재의 소환 전 압축강도를 시험하였다. 혼합 후 1시간 및 2주 압축강도는 마그네시아와  $NH_4H_2PO_4$ 의 함량이 각 5wt%로 현저하게 낮은 대조군이 시험군보다 유의성있게 낮았으며, 반응층의 감소를 위해 실리카보다 안정한 알루미늄을 첨가한 군과 첨가하지 않은 군간에 유의성있는 차이가 없었다.

티타늄의 구조적합성은 주조 후 재현성과 표면특성의 관찰로 결정되는데 왁스성형단계에서부터 매몰단계까지의 기술적인 문제뿐 아니라 매몰재의 입자크기와 반응성에 따라서도 차이가 발생하게 된다. 본 연구에서 각 매몰재간의 구조적합성은 유의한 차이가 없었으며 주조분위기, 티타늄의 종류, 주입선 설계 등의 동일한 조건에서 주조했으나 대조군의 주조체가 불완전하게 재현된 이유는 용융된 금속과 매몰재간의 높은 온도차이로 인해 용융된 금속이 주형의 끝부위에 도달하기 전에 응고되었기 때문인 것 같다. 또한 시험군의 일부에서 관찰되는 원형구멍내의 불규칙한 표면은 매몰재의 경화시간에 기인하는 것으로 판단된다. 내부기포의 원인은 용융금속이 주형내로 흘러 들어갈 때 기체가 유입되어 발생했거나 주형내의 기체가 미처 빠져나가지 못한 경우인 것 같다. 본 연구에서 사용된 원심주조기는 주형내의 기체가 주입선을 통해서 배출되므로 주형의 통기성이 주조 성공의 일차적인 요인은 아니나 용융된 금속이 빠르게 경화되어 기체가 미처 빠져나가지 못한 경우를 생각해 볼 수 있다. Watanabe 등(1992)은 용융된 티타늄이 매몰재의 불순물로 인해서 점도가 증가됨으로써 구조적합성이 저하된다고 보고했고, Okawa와 Watanabe(1993)는 표면 결합이 금속과 매몰재간의 반응산물에 의해서 형성되었다고 보고했다.

각 매몰재로 주조된 주조체는 표면에서부터 내면으로 갈수록 경도값이 감소되어 티타늄의 본래 경도값을 보이다가 다시 표면으로 갈수록 경도값이 증가하는 동일한 양상이 관찰되었다. 금속의 주조조직은 가열 후 냉각하는 과정에서 표면 조직이 치밀해지고 침투된 화합물로 인하여 경도가 높은 표면반응층이 생성되는데 매몰재로부터 티타늄으로 산소가 분산됨으로써 일차적으로 일어난다. 표면에서부터 50  $\mu m$ 지점의 경도값은 대조군이 가장 높았는데 침투된 화합물이 시험군보다 많았기 때문인 것 같다.

티타늄 주조체의 계면은 주로 네 가지 층상구조를 나타내는데 EDS의 선형주사로 관찰한 결과 최외각 반

응층에서 100  $\mu m$ 지점까지 탄소, 인, 실리콘, 알루미늄, 마그네슘 및 산소가 검출되었다. Miyakawa 등(1989)은 마그네슘이 소환과정에서 pyrophosphate나 orthophosphate의 형태로 존재하며 각각 1382℃와 1357℃에서 용해된다고 보고했다. 용융된 티타늄이 주형과 접촉할 때 pyrophosphate나 orthophosphate 같은 인산염 이온뿐 아니라 실리카와 알루미늄도 환원된다. 자유에너지 변화에 근거해서 알루미늄이 티타늄에 의해 환원되지 않는 것으로 알려져 있으나 TiO를 합성함으로써 환원될 수 있다. Hansen(1958)은  $\beta$ -titanium에 대한 알루미늄, 실리콘, 탄소의 최대 용해도가 각각 48.5at%, 5at%, 그리고 3.1at%이므로 응고과정에서 실리콘과 탄소가 내부로 더 분산된다고 보고하였다.

생성된 반응층은 가철성 국소위치 frame과 clasp의 연신율과 피로한계를 감소시키며 표면거칠기와 장치적합성을 저하시킨다(Watanabe 등, 1997). 실리카는 저렴하며 매몰재의 팽창력이 우수한 장점 때문에 현재까지 선호되나 용융된 티타늄과 접촉할 때 500℃와 1800℃사이에서 산화물, 고용체 및 규화물을 형성한다(Russell 등, 1998).

티타늄은 고온에서 불안정하여 내열재와 쉽게 반응하므로 주조체에 표면성질을 높이기 위해서는 용융된 티타늄과 반응이 적은 내열재를 개발해야 한다. 또한 주조체의 기계적 성질은 주괴와 동일해야 하므로(Miyazaki, 1995) 이런 요구조건을 만족시키기 위해서 용융된 금속과 매몰재의 반응을 최소화하여야 한다. 매몰재의 성분 배합시에는 반응층을 감소시키려는 노력과 더불어 열팽창량의 조절, 경화시간, 압축강도, 표면미세경도같은 기계적 성질도 고려해야 한다. 반응층의 형성을 가능한 방지하면서 작업시간이 적절한 매몰재를 개발하는 것이 향후 추구해야 할 방향이다.

## 결 론

여러 가지 매몰재를 이용한 티타늄의 주조가 증가되고 있는 추세이며 대부분가격이 저렴하고 팽창이 우수한 인산염계 실리카 매몰재를 가장 많이 사용하고 있다. 티타늄의 고용용온도와 매몰재와의 화학반응성 때문에 주조 후 구조적합성과 표면경도 등의 주조체에 대한 물성 문제가 발생하고 있어 기존의 매몰재보다는 새로운 매몰재의 개발이 시급한 상황이다.

본 연구에서는 시험군으로 매몰재의 성분함량에 따라 A(EA), B(EB), C(EC) 및 D(ED) 등 4종의 매몰재를 시험 제조하였고 현재 시판되고 있는 Titanium Vest II(Ohara Co., Japan)를 대조군(CO)으로 시험하여 다음



과 같은 결과를 얻었다.

1. 모든 시험군의 경화시간은 대조군에 비하여 유의성 있게 짧았으며 크리스토팔라이트와 알루미늄을 첨가한 경우 경화시간이 유의성있게 증가하였다 ( $P<0.05$ ).
2. 모든 시험군의 1시간 및 2주 후의 압축강도는 대조군에 비하여 유의성있게 높았으며( $P<0.05$ ), 시험군 간에는 유의성있는 차이가 없었다. 그리고 시험한 모든 군의 1시간 압축강도는 2주 후 압축강도보다 유의성있게 낮았다( $P<0.05$ ).
3. 각 매물재간의 구조적합성은 EA가 가장 높았고 CO가 가장 낮았다.
4. 구조체의 방사선 조사결과 모든 군에서 균열과 fin이 관찰되지 않았고 EA에서 기포가 관찰되었다.
5. 구조체의 표면에서부터 50  $\mu\text{m}$ 지점의 경도값은 CO가 가장 높았으며 모든 군이 100  $\mu\text{m}$ 지점에서 본래 경도값을 회복하였다.
6. 모든 구조체는 표면에서부터 최외각층과 알루미늄의 함량이 많은 두 번째층, 기둥모양의 세 번째층 및 침상조직인 네 번째층으로 구성된 층상구조가 형성되었으며 대조군이 가장 불규칙하고 두꺼웠다.

이상의 결과로 기존의 제품보다 우수한 구조성과 물성을 지닌 티타늄 주조용 인산염계 실리카 매물재를 개발할 수 있을 것으로 생각되었다.

## 참 고 문 헌

- 고영무, 김경남, 김광만, 김교한, 김형일, 배태성 등(1998). 치과재료학. 둘째판. 군자출판사. 378-413.
- 김경남(1996). 치과주조용합금. 첫째판. 군자출판사. 45-60.
- Anusavice KJ(1996). Phillips' science of dental materials. 10th ed., W. B. Saunders Co., Philadelphia, 484-488.
- Hamanaka H, Doi H, Yomeyama T, Okuno O(1989). Dental casting of titanium and Ni-Ti alloys by a new casting machine. *J Dent Res* 68(11):1529-1533.
- Hansen F(1958). Constitution of binary alloys. McGraw Hill Book Co. Inc., New York, 139-142.
- Hero H, Syverud M, Waarli M(1993). Mold filling and porosity in castings of titanium. *Dent Mater* 9:15-18.
- Iwasaki M, Oyagi S(1991). The surface contamination of the centrifugally cast titanium at room temperature. *J J Dent Mater* 10(S18):95-96.
- Lautenschlager EP, Moser JB, Greener EH, Takahashi J, Moser JB, Kimura H(1990). Casting pure titanium into commercial phosphate-bonded  $\text{SiO}_2$  investment molds. *J Dent Res* 69:1800-1805.
- Miyakawa O, Watanabe K, Okawa S, Nakano S, Kobayashi M, Shiokawa N(1989). Layered structure of cast titanium surface. *Dent Mater J* 8(2): 175-185.
- Miyakawa O(1995). Clinical application of titanium and its alloys: metal surface and ceramics. Proceedings; The third international symposium on titanium in dentistry, Sydney, 120-132.
- Miyazaki T, Suzuki E, Miyaji T, Kuwano A, Ida K(1990). Thermal properties of alumina base investments for the casting of titanium. *J J Dent Mater* 9(S16): 12-13.
- Miyazaki T(1993). Recent advances in investment materials for titanium castings. Transactions of second international congress on dental materials, 107-112.
- Miyazaki T(1995). Casting of titanium: mold materials. Proceedings; The third international symposium on titanium in dentistry, Sydney, 31-39.
- Mori T, Togaya T, Yabugami M, Jean-Louis M(1997). Titanium for removable dentures. *J Oral Rehabil* 24:338-341.
- Morten S, Hakon H(1995). Mold filling of casting using investments with different gas permeability. *Dent Mater* 11:14-18.
- Okawa S, Watanabe K, Miyakawa O, Nakano S, Honma H, Shiokawa N, Kobayashi M(1993). Study on casting defects of titanium castings. *J J Dent Mater* 12:176-177.
- Russell RW, Ann MB(1993). A simple method for inspection of porosity in titanium castings. *J Prosthet Dent* 70:275-276.
- Russell RW, Gerhard EW, Mario CC(1998). Interfacial reactions of cast titanium with mold materials. *Int J Prosthet* 11:33-43.
- Tajima K, Matsuda S, Kitajima S, Yokoyama Y, Kakigawa H, Kozono Y (1994). Efficacy of gas purging for titanium casting. *Dent Mater J* 13(2): 206-213.
- Togaya T(1995). Clinical applications of titanium and its alloys: mold expansion. Proceedings; The third international symposium on titanium in dentistry, Sydney, 119.
- Watanabe K, Okawa S, Miyakawa O, Nakano S, Honma H, Shiokawa N, Kobayashi M(1992). Relationship between titanium flow and casting contamination caused by mold materials. *J J Dent Mater* 11:662-671.
- Watanabe I, Watkins JH, Nakajima H, Atsuta M, Okabe T(1997). Effect of pressure difference on the quality of titanium casting. *J Dent Res* 76(3): 773-779.
- Watari F(1989). High temperature reactivity between titanium and refractory oxides in dental casting procedure. Fundamental study on refractoriness of investments and ceramo metal bonding by analytical SEM and oxide single crystals. *J J Dent Mater* 8:83-96.