

IV. 鑄造收縮과 埋沒材의 膨脹 Casting Shrinkage and Expansion of Investment

서울大學校 齒科大學 齒科材料學教室

鄭清

I. 鑄造의 歷史

고대 메스포타미아, 이집트, 중국등지에서 粘土를 이용하여 青銅製工藝品을 제작하기 위해 인류는 일찌기 埋沒鑄造法을 고안하였으며 粘土 대신 石膏를 埋沒材로 이용한 것은 중세 후로렌스의 工藝家 Benvenuto Cellini(1558)에 의해서 였다. 그러나 근대적인 埋沒鑄造는 W.H. Taggart (1907) 가 '정확한 금인레이 사용법'을 발표하여 齒科界에 그 방법을 도입한 이래 시작되었으며 2차대전 동안 무기개발과 관련한 埋沒材의 研究는 오늘날 일반 공산품의 제조에도 널리 이용하는 계기가 되었다.

초기의 齒科用埋沒材는 耐火性과 操作性에 중점을 두어 β -石膏를 結合材로 하는 石英埋沒材가 사용되었으나 Coleman(1928)이 金合金의 鑄造收縮을 발표한 이래 热膨脹을 중시하여 미국의 National Bureau of Standard는 이미 Fenner(1913)가研究한 바 있는 cristobalite의 热膨脹을 齒科用埋沒材로 이용하기 위한 研究를 하였고, 또한 石膏도 α -石膏로 바꾸어 水粉末比를 낮추고 結合強度를 향상시켰다.

그리고 Prange(1933)는 ethylsilicate埋沒材를 그 당시 齒科界에 도입된 Co-Cr合金인 vitalium의 鑄造用으로 사용하기 위한 研究를 하였고 Moosdorff와 Wolski(1937), Prosen(1940)등은 磷酸鹽埋沒材를 研究開發하여 오늘날은 热收縮率이 큰 Co-Cr, Ni-Cr系合金을 齒科界에서 광범위하게 사용하게 되었다.

II. 合金의 鑄造收縮

주지하는 바와같이 대부분의 金屬은 凝固할 때 收縮(Pb, Si, Bi등은例外)하기 때문에 크기의 변화(dimensional change)가 없는 鑄造體를 얻기 위해서는 金屬의 收縮率만큼 蠕型을 미리 크게 하거나 아니면 蠕型材를 그만큼 膨脹시켜 補償하게 된다. 齒科用金屬修復物은 주로 後者의 方法으로 제작되므로 合金의 鑄造收縮과 埋沒材의 膨脹은 상호 보완적인 관계이면서 가장 기본적인 관계에 있다.

그런데 金屬이 凝固할 때의 收縮은 液相에서 固相으로 곧 바로 變態하면서 일어나는 것이 아니라 다음의 3 단계를 거치게 된다.

- ① 液相에서의 收縮: 鑄込溫度에서 凝固溫度 까지 냉각될 때의 收縮.
- ② 凝固收縮: 液相이 固相으로 變態될 때의 收縮.
- ③ 固相收縮: 凝固된 후 常溫까지 냉각될 때의 收縮.

이상의 3 단계 收縮에서 齒科用埋沒鑄造法에 중요한 것은 ②와 ③의 단계이다. 液相에서의 收縮은 空孔(vacancy)의 數가 많기 때문에 固相보다 크지만, 鑄造壓에 의한 보충으로 영향을 받지 않으나 凝固收縮은 金屬의 粘性이 커지고 또한 收縮도 가장 심하기 때문에 鑄造收縮이란 실제 ②와 ③ 단계의 收縮을 의미한다.

齒科鑄造用金屬은 대부분 純金屬(pure metal)이 아니라 合金(alloy)이기 때문에 일정한 凝固範圍를 가지게된다. 圖1은 Au-Ag系合金의 狀態圖이고 圖2는 Ag-Cu系合金의 狀態圖이다. 狀態圖상의 m-o-n과 m-o-E-n은 液相線이고 m-p-n과 m-p-E-

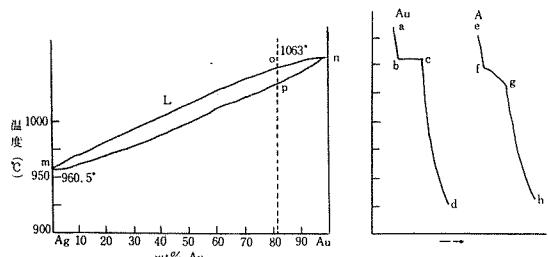


圖 1. 金(Au)-銀(Ag) 狀態圖, 純金 및 A合金의 時間溫度冷却曲線

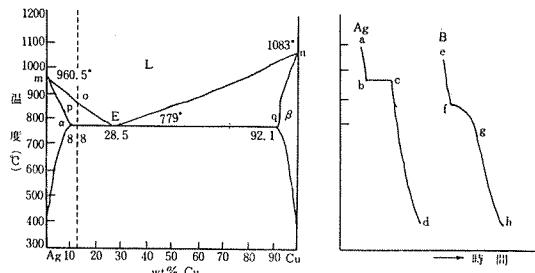


圖 2. 銀(Ag)-銅(Cu) 狀態圖, 純銀 및 B合金의 時間溫度冷却曲線

q-n은 固相線이며 우측의 a-b-c-d와 e-f-g-h는 각각 Au와 Ag의 純金屬 및 A組成合金과 B組成合金의 時間溫度冷却曲線(time temperature cooling curve)이다. 純金屬은 平形상태에서 b점에 도달했을 때 結晶核을 형성하기 시작하여 그 成長이 완료한 c점에서 완전히 凝固하는 일정한 温度를 가지나 A, B와 같은 合金은 f-g의 凝固溫度範圍(solidification range)가 있어 동일한 合金이라도 組成의 차이에 따라 다르게 된다. 合金A(Au: 83%, Ag: 17%)와 B(Ag: 87%, Cu: 13%)에 있어서도 合金A의 凝固範圍는 25°C이나 B는 100°C이다. 따라서 鑄造할 때에는 埋沒材의 温度 및 冷却速度, 凝固範圍에서의 鑄造壓, 熔融金屬의 補充條件 등은 合金의 種類에 따라 적절히 설정해야 한다. 鑄造性(castability)을 높이기 위해서는 鑄型의 温度를 높이는 것이 좋지만 粘性이 높은 凝固範圍의 상태를 빨리 통과시켜야 合金의 結晶粒子를 작게하고 變形을 방지할 수 있기 때문에 鑄型의 温度가 埋沒材의 膨脹에 지장을 주지 않는 범위에서 낮은 쪽이 좋다.

요컨대 歯科用合金의 鑄造收縮率은 學者들의 보고에 따라 다르지만 表 1에서 알 수 있듯이 試片의 굵기와 길이에 따라서 또는 組成상의 차이에 의해서도 다르다. 즉 coleman의 試片처럼 가늘고 긴 것일 수록 收縮率이 적고 總山의 試片처럼 굵고 짧을 수록 收縮率이 크며 동일한 金合金에서도 II型과 III

表 1. 金合金의 鑄造收縮과 試片 크기

直徑(mm)	길이(mm)	鑄造收縮	金合金	研究者
3.2	76.2	1.25		Coleman, 1926
6.4	25.4	1.37	II型	Hollenback, 1946
6.4	25.4	1.42	III型	Hollenback, 1946
10	5	2.08	II型	總山, 1959
10	5	2.10	III型	總山, 1959

型이란 組成差異에 따라 收縮率이 다르게 나타났다. O'Brien과 Ryge에 의하면 鑄造收縮은 鑄造體의 形態(the geometry of the casting)에 따라 다르다고 하며 가령 板狀의 $\frac{3}{4}$ 金冠의 收縮率이 1.25%인데 반하여 후경이 두터운 $\frac{3}{4}$ 金冠이나 5級인레이의 그것은 1.75%와 2.00%, 소형의 MOD인레이이는 1.85%이고 큰 MOD인레이는 1.90%라고 보고하였다.

Chvorinov의 法則에 의하면 合金의 凝固時間(t_f)는 鑄造體의 體積(V)과 表面積(S)의 關係에서 $(V/S)^2$ 에 비례하므로 鑄造體가 얕을 수록 凝固收縮은 減少할 것이다. 凝固時間이 너무 빠르면 鑄造壓이 부족하거나 熔湯(molten metal)의 温度가 충분치 못할 경우 微細部位의 再現性이 불량하게 된다. 즉 $V/S = \frac{1}{3}\pi r^3 / 4\pi r^2 = r/3$ 이므로 직경 2mm인 球形鑄造體의 冷却速度와 0.2mm의 冷却速度의 차이는 10배나 된다(γ :半徑). 일반적으로 歯科用 埋沒材의 鑄型溫度는 鑄込金屬의 凝固溫度보다 약 200°C 정도 낮게 설정하고 있으나 그 차이가 클수록 金屬

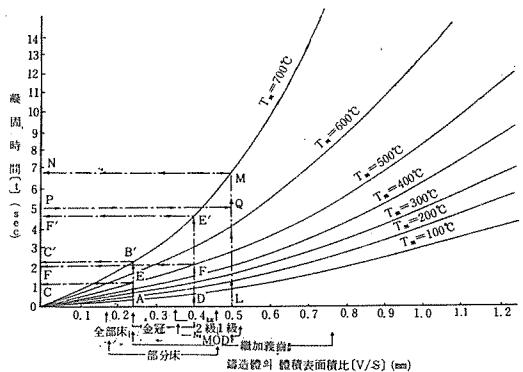


圖 3. 凝固時間을 求하는 曲線

[備考: T_{\star} 은 鑄型의 温度, 凝固時間은 鑄型溫度로 조절할 수 있다. 使用合金의 熔融點은 900°C 이다.]

의 凝固時間은 빠르게 한다. 凝固時間이 너무 길면 金屬의 기계적 性質의 低下와 表面張力에 의한 鑄造體의 表面粗度(surface roughness)도 增加한다. 井田에 의하면 合金의 凝固時間은 1~5sec이 적당하다고 하고 鑄型溫度(T_m)과 凝固時間과의 관계를 圖3과 같이 표시하였다. 이때 熔融溫度가 900°C인 合金인 경우 $T_m=700^\circ\text{C}$ 의 鑄型에서도 體積表面積比(V/S)에 따라 凝固時間 즉 冷却速度가 다르게 된다. V/S比가 A인 金冠과 D인 金冠의 凝固時間은 $A \rightarrow B' \rightarrow C'$ 로 2.2sec와 $D \rightarrow E' \rightarrow F'$ 로 4.7sec가 된다. 또한 熔融點이 600°C인 Ag-Sn合金의 1級인 레이를 鑄造할 때의 凝固時間은 V/S=0.5 이므로 $L \rightarrow M \rightarrow N$ 에서 약 7sec가 되기 때문에 凝固時間を 5sec내로 맞추기 위해 $P \rightarrow Q$ 에서 $T_m=650^\circ\text{C}$ 를 찾게 되면 900°C와 600°C의 熔融溫度의 差異을 고려하여 900-300=350(°C)로 낮추어야 된다. 熔融溫度를 900°C로 기준했기 때문이다.

이와같이 合金의 鑄造收縮은 鑄造體의 形狀, 크기, 體積, 合金의 種類와 組成 및 凝固時間등에 따라 다르기 때문에 그 條件을 잘 고려하여야 鑄造精度(casting accuracy)를 높일 수 있게 된다.

III. 埋沒材의 所要性質

齒科用 埋沒材는 鑄造用, 鐵着用, 陶材燒成用 등 그 用途에 따라서, 또 低温用, 中溫用, 高溫用 등 燒換溫度에 따라서 혹은 石膏系, 磷酸鹽系, silica系 등 結合材에 따라서 여러가지로 分類할 수 있다. 그러나 어떤 埋沒材도 耐火性이 우수하고 적당한 硬化時間과 操作性이 용이하고 특히 鑄造用 埋沒材는 鑄込溫度에서 热分解나 가스발생이 없어야 하고 微細部位의 再現性과 通氣性이 우수해야 하며 鑄造體의 高溫反應(thermal reaction)이 없어야 하며, 적당한 強度가 있으면서 硬化膨脹과 热膨脹을 가져야 한다. 이러한 埋沒材의 諸性質 가운데서 鑄造收縮의 補償이 가장 큰 目的이기 때문에 본 글에서는 埋沒材의 膨脹에 관한 것으로 제한한다.

그런데 埋沒材가 膨脹을 일으키는 원인은 그 組成成分인 基材(base material)와 結合材(binder)의 物理化學的 性質에 기인한다.

基材인 silica는 천연에서 低温型의 α 石英으로 산출되고, tridymite나 cristobalite는 그 變態溫度인 870°C나 1470°C 이상에서 장시간 加熱하거나 熔劑(flux)나 鎳化劑(mineralizer)를 첨가하여 충분한 에

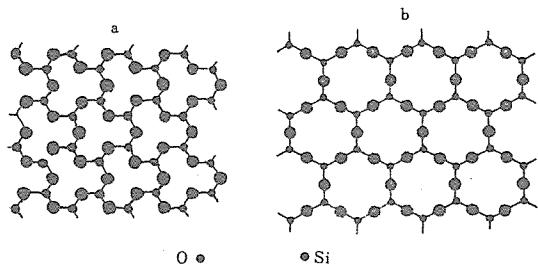


圖4. 石英의 α - β 轉移와 構造變化, (a) 低溫型(α). (b) 高溫型(β).

너지를 부가한 후 比重이나 屈折率을 測定比較하여 판별할 수 있다.

이들 silica의 同素體(allotropy)는 각각 低溫型(α 型)과 高溫型(β 型)이 있는 대 그 轉移溫度(inversion temperature)는 石英이 573°C, tridymite는 117°C와 163°C의 두 가지가 있으며 cristobalite는 180°C~270°C이다. 이들 同素體의 轉移는一定溫度에 이르면 순간적으로 일어나므로 變態처럼 熔劑와의 共存을 필요로 하지 않는다. 轉移에서의 結晶構造는 근본적으로 일어나는 것이 아니라 圖4와 같이 Si-O-Si의 結合角度가 개방적 구조로 되면서 膨脹하여 石英은 약 1.45%, cristobalite는 약 1.8%의 膨脹을 일으킨다.

結合材는 石膏와 磷酸鹽이 常溫에서 물과 水化反應을 하여 硬化膨脹을 일으키지만 高溫에서는 脱水 및 分解로 인하여 热收縮을 일으키기 때문에 실제 石英埋沒材의 热膨脹은 0.5~0.9%, cristobalite의 그것은 1.0~1.4%밖에 되지 않는다. 이와같이 埋沒材는 硬化膨脹과 热膨脹을 얻고 耐鑄造壓性強度

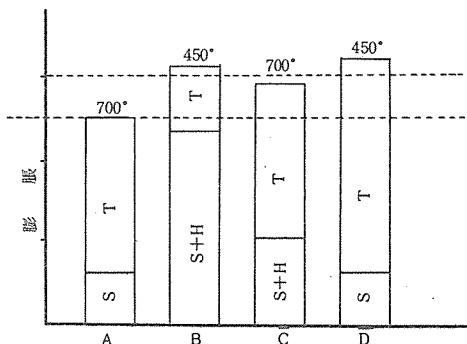


圖5. 石膏結合埋沒材의 膨脹 (A) 石膏耐火材, (B) 石英耐火材: 주로 水化膨脹, (C) 石英耐火材, 混合型膨脹, (D) cristobalite耐火材, S:硬化工, H:水化, T:热

나 局部義齒의 제작과정에서 처럼 埋沒材를 模型材로 併用하는 경우 技工操作에 필요한 強度 등에 따라 埋沒材의 각 製品은 用途에 따라 結合材의 量을 15%~50%로 상당한 차이가 있게된다.

圖5는 실제 임상에서 사용하고 있는 埋沒材의 膨脹方法으로 A와 D는 热膨脹方法(thermal expansion technic), B는 水化膨脹方法(hygroscopic expansion technic), C는 아스베스트 리본을 두껍게 내장한 경우의 混合型膨脹方法(semihygroscopic expansion technic)이라 할 수 있다. 이 도표에서 알수 있듯이 热膨脹方法에서는 硬化膨脹을 보조적으로, 水化膨脹方法에서는 热膨脹을 보조적으로 이용하고 있으며 混合型膨脹方法에서는 硬化膨脹과 水化膨脹을 보조적으로 이용하고 있다. 이러한 方法은 磷酸塩系埋沒材에 있어서도 거의 동일하나 silica系埋沒材는 硬化膨脹이 없고 우수한 热膨脹때문에 热膨脹方法에만 의존한다.

시판용 石膏埋沒材에는 cristobalite(松風), Kerr cristobalite(Kerr Mfg. Co.)등이 있고 磷酸塩埋沒材에는 Ceramigold(Whip Mix.), Deguvest(Degusa), Multivest(R & R)등이 있으며 ethylsilicate埋沒材에는 C & J(Charpalin & Jacobs Ltd.), Hartex(F. Krupp), Saddlelock(Saddlelock Inc.)등이 있으며 模型併用埋沒材에는 Model Investment(G. C.), Disinvestment(Whip mix), Model Investment(Kerr Mfg Co.), S. S. White No. 30(S. S. White)등이 있으며 局部義齒用 磷酸塩埋沒材는 대부분 模型併用으로 사용할 수 있다고 생각하면 좋다.

硬化膨脹은 石膏結晶의 外向性成長(outward thrust of growth) 때문에 일어나는데 silica의 含量이 많을 수록 增加하여 70% 일 때 가장 높다(O' Brien과 Ryge). 이 硬化膨脹은 鑄造 링이나 蠟原型으로 인한 압력때문에 減少하는 경향이 있으므로 膨脹을 자 유로이 해 주기 위해 아스베스트리본을 내장하거나 ringless埋沒法을 사용하게 된다. 硬化膨脹은 耐火材가 石英이거나 cristobalite이거나에 별로 상관하지 않고 石膏나 磷酸塩의 含量에 의존하며 보통 水粉末比가 낮을 수록 增加하는데 이것은 單位體積當結晶核의 數가 많아지기 때문이라 한다. 특히 磷酸塩埋沒材에 있어서는 colloidal silica sol의 濃度가 높을 수록 膨脹이 增加하는 現象을 나타낸다. 그런데 磷酸塩埋沒材는 操作時에 反應水가 생성되므로 각 製品에 따른 液粉末比를 준수할 필요가 있다.

水化膨脹도 硬化膨脹처럼 O'Brien과 Ryge에 의하면 silica含量이 많을수록 增加하여 80% 일때 가

장 높다고 한다. 이 水化膨脹은 Hollenback이 고안한 浸漬法(water immersion technic)과 Peyton이 고안한 注水法(water added technic)이 있는데 물을 추가하는 시기와 양등에 따라 影響을 받는다. 水温이 높으면 硬化反應을 촉진시켜 早期膨脹을 일으키지만 크기에는 거의 관계가 없다. 보통 아스베스트리본을 내장한 注水法이 널리 이용되나 일정양의 물을 주사기(syringe)에 넣어 埋沒材의 上端에 注水하기 때문에 아스베스트리본의 두께에 影響을 받는다.

浸漬法이나 注水法을 사용하지 않고 단순히 아스베스트리본만을 내장하는 경우에는 습윤상태보다 건조상태가 더욱 효과적이다. 왜냐하면 건조 아스베스트는 埋沒材에서 물을 흡수하여 水粉末比를 낮추는 결과가 되고 동시에 混合物의 硬化가 진행되면 흡수한 물의 보급원이 되어 水化膨脹을 조장하는 역할을 하기 때문이다.

Jones가 보고한 水化膨脹에 의하면 石膏埋沒材에서는 최대 4.17% 磷酸塩埋沒材에서는 10.15%까지 膨脹하므로 지나친 膨脹은 鑄造缺陷 및 變形의 원인이 되므로 어디까지나 热膨脹의 보조적인 수단으로 이용하는 것이 타당하다. 그러므로 初期硬化가 일어나기 직전에 적정량의 물을 추가하여야 한다. 初期硬化 후에 물을 추가하면 水化膨脹은 거의 일어나지 않으며 추가량의 물은 많을 수록 膨脹이 커진다는 것을 고려하여야 한다. 磷酸塩埋沒材도 石膏系와 같이 水化膨脹을 일으키는데 흔히 寒天印像材 속에 주입했을 때 일어나기 때문에 가급적 初期硬化 직전에 주입할 수록 膨脹이 크다.

熱膨脹은 埋沒材의 性質 중에서 가장 중요하다. 그 기본적인 内容에 관해서는 앞서 silica의 轉移이와 變態에서 언급하였지만 热膨脹을 시키기 위해서는 硬化膨脹이 완료한 埋沒材를 소환(burn out) 시켜야 한다. 보통 水化膨脹을 주로하는 石膏埋沒材는 450°C~500°C, 그리고 热膨脹을 주로 하는 것은 650°C~700°C로 소환시키나 磷酸塩系와 silica系는 800°C~1000°C에서 소환시킨다. 이러한 埋沒材의 소환온도는 각 埋沒材의 최대 热膨脹과 鑄造合金의 熔融温度 및 收縮率이 상호 补償되는 條件에서 찾아지나 合金의 鑄造收縮率이 여러 가지 要因에 의해 影響을 받듯이 埋沒材의 收縮補償能力도 埋沒材의 冷却速度나 冷却收縮率 및 高溫強度등 여러 가지 要因에 의해 影響을 미친다.

일반적으로 石英埋沒材 보다는 cristobalite埋沒材가 热膨脹이 크고 石膏系, 磷酸塩系, silica系의

순으로 热膨胀이 크다고 여러 學者들이 보고 한 바 있다. 그러나 埋没材에서 热膨胀의 기본 成分인 silica含量이 너무 많으면 強度를 低下시키기 때문에 Na, K Li등의 塩化物(halides of alkali)을 添加하여 제조되고 있다.

硬化膨胀과 같이 水粉末比가 낮으면 热膨胀率이 높지만 磷酸塩系埋没材에 있어서는 colloidal silica sol의 濃度에 크게 影響을 받기 때문에 液粉末比와 더불어 液의 濃度調節에 유의해야 한다.

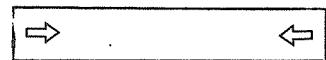
Jones에 의하면 Anderson은 직경이 3인치인 埋没材鑄型을 900°C 이상에서 소환했을 때 鑄型 벽에서 중심을 향하여 20°C~25°C/min의 속도로 또 인레이용 소형 鑄型에서는 35°C~40°C/min로 넉넉되기 때문에 埋没材의 鑄造膨胀範圍(the casting range of thermal expansion)가 최대膨胀에서 0.025%까지 減少하는 정도에서 鑄造가 완료되어야 한다고 하였다. 만일 700°C에서 소환한 石膏埋沒材에 熔湯의 温度가 1300°C 이상인 合金을 鑄造하면 鑄造體는 石膏의 热分解(960°C)로 인한 가스오염(contamination) 뿐만 아니라 熔湯의 冷却速度가 지나치게 빨라 粘性上昇으로 인한 收縮補償의 缺陷이 생길 것이다.

埋没材의 壓縮強度는 成形性, 耐鑄造壓性 및 耐磨耗性 등을 위해 필요하지만 热收縮率이 높은 Co-Cr合金(2.0~2.3%)과 같은 金屬의 收縮補償에는 埋没材의 高溫強度를 높여 收縮에 대한 抑制效果

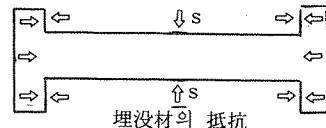
(keying effect)를 일으키게 한다. 鑄造合金이 冷却될 때 그 強度는 增加하여 埋没材의 強度보다 높은 점에 이르기 까지는 埋没材의 膨脹이 다소 부족하여도 그 收縮壓力을 이겨내게 된다. 그러므로 Earnshaw는 埋没材의 總膨胀이 1.8±0.3%이면 局部義齒用 埋没材로서 사용가능하다고 하였다. 그러나 抑制效果가 지나치게 높을 경우에는 鑄造體에 龜裂이 발생할 우려가 있기 때문에 좋은 방법이 아니다. 圖6은 鑄造合金의 自由로운 收縮과 埋没材의抵抗 관계를 표시한 것으로 凝固收縮의 時差에 의해 應力이 가장 많이 집중되는 부위(S)에서 龜裂이 예상된다.

끝으로 埋没材의 膨脹率에 대한 A.D.A.規格 第2號를 보면 表2와 같다. 이것은 모두 石膏埋沒材에 관한 것으로 Type I은 인레이用, Type II는 水化膨胀用, Type III는 局部義齒用이다.

자유로운 收縮의 可能



자유로운 收縮의 不可能



埋沒材의 抵抗

表 2. 膨脹

材 料	硬 化 (2時間)				熱		總 膨 脹
	In air	In water	Temp.	Expansion			
第1型 인레이, 热	%	%%	%	%	°C	%	%
	0.0	0.5	—	—	700	1.0	2.0
第2型 水化膨胀	—	—	1.2	2.2	500	0.0	0.6
第3型 局部義齒	0.0	0.4	—	—	700	1.0	1.5

參 考 文 獻

- 1) Earnshaw, R.: Investments for casting cobalt-chromium alloys. Part I., Brit. Dent. J., 108:389, 1960.
- 2) Earnshaw, R.: Investments for casting

cobalt-chromium alloys. Part II., Brit. Dent. J., 108:429, 1960.

- 3) Earnshaw, R.: Further measurements of the casting shrinkage of dental cobalt-chromium alloys, Brit. Dent. J., 109:238, 1960.
- 4) Jones, D.W.: Thermal behavior of silica and its application to dental investments, Part

- III: The effect of grain size distribution upon the thermal-expansion of quartz investment, Brit. Dent. J., 123:489, 1967.
- 5) Jones, D.W., and Wilson, H.J.: Variables affecting the thermal expansion of refractory investment, Brit. Dent. J., 125:249, 1968.
- 6) Guide to dental materials and devices, A.D.A.S., No. 2, for casting investment for dental gold alloy, ed. 7, p. 5, A.D.A., 1974.
- 7) 齒科技工 : 醫齒藥, 2(5): 7, 1974.
- 8) Anderson, J.N.: Applied dental materials, ed. 5, p. 162, Blackwell Scientific Publications, 1976.
- 9) 長谷川 二郎 : 歯科鑄造學, ed. 1, p. 2, 醫齒藥, 1976.
- 10) O'Brien, W.B., and Ryge, G.: An outline of dental materials and their selection, p. 298, W.B. Saunder Co., 1978.
- 11) 李鍾南, 羅亨用, 姜春植 : 鑄造原理, ed. 1, p. 7, 塔出版社, 1981.
- 12) 東節男, 山賀禮一 : 最新齒科材料學, p. 154, 學建書院, 1983.

國民精神教育 9大德目

떳떳한 韓國人

主	人	精	神
名	譽	心	心
道	德		

다함께 사는 보람

協	同	精	神
使	命		感
遵	法	精	神

나라와 거래의 나아갈 길

愛	國	心
反	共	神
統	一	意
		志