

치과용 석고계 매몰재의 특성에 관한 연구

경희대학교 치과대학 보철학교실

김경선 · 우이형 · 최부병

〈 목 차 〉

- I. 서 론
- II. 실험재료 및 방법
- III. 실험성적
- IV. 총괄 및 고안
- V. 결 론
- 참고문헌
- 영문초록

I. 서 론

재료과학이 발전하기 이전의 정밀주조에는 주형재료로 점토가 이용되어 왔으나, 석고가 사용되면서 치과 분야와 귀금속공예 분야에서 석고를 이용한 정밀주조법이 발전 계승되어 왔다. 치과용 정밀주조에 사용되는 매몰재는 주조시 합금의 주조수축을 매몰재 자체의 팽창으로 보상시켜 주며 아울러 적당한 경화시간, 강도, 미세한 부위의 재현성, 통기성 및 내열성 등의 특성이 요구된다^(1,2). 이러한 특성을 갖는 매몰재의 구성 성분은 내화재와, 내화재의 결합을 위한 결합제 및 경화시간을 조절해 주는 반응조절제등의 첨가제로 이루어진다. 매몰재의 팽창과 내열성의 특성을 만족시키기 위하여 내화재로는 석영과 cristobalite를 사용하며 결합제로는 석고, 인산염 및 silica계 등이 이용되고 있다.

인산염 및 silica계를 결합제로한 매몰재는 결합제

자체의 내열성이 우수하여 고용점 금속의 정밀주조에 주로 사용되나, 석고계 매몰재에 비하여 주조체의 미려도 및 정밀도가 낮으며 주조후 매몰재를 제조하는데 어려움이 있다. 반면 석고계 매몰재는 낮은 내열성 등의 단점을 갖고 있으나 주조시 정밀한 부위의 재현성이 우수하여 주로 귀금속의 정밀주조에 사용된다⁽¹⁻⁵⁾.

석고계 매몰재의 성질은 silica의 종류, 입자 분포 및 배합비, 결합제의 종류와 배합비 및 첨가제의 종류와 배합비 등에 따라 달라진다. 따라서 미국과 일본 등에서는 이미 이에 대한 연구가 활발히 진행되어 경화 팽창에 관한 연구⁽⁶⁻¹⁰⁾, 수화 팽창에 관한 연구⁽¹¹⁻¹⁶⁾, 열 팽창에 관한 연구⁽¹⁷⁻²¹⁾, 강도에 관한 연구⁽²²⁻²⁶⁾ 등 다수가 발표되었다. 그러나 국내에서는 시판 석고계 매몰재의 입도측정⁽²⁷⁾과 결합체와 수분이 영향에 대한 보고⁽²⁸⁾ 등과 인산염계 매몰재에 대한 몇편의 연구가^(29,30) 있을 뿐이며 국산 원료를 이용하여 석고계 매몰재를 제조 실험한 체계적인 연구는 없으며, 현재 국내 치과기공에 사용되는 석고계 매몰재는 전량 수입에 의존하고 있는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 석고계 매몰재의 국산화에 필요한 기본 자료와 이론을 제공하기 위하여 석고계 매몰재의 제조변수에 따른 매몰재의 특성변화를 연구하였다. 본 실험에서 변화된 제조변수는 내화재중 석영과 cristobalite의 배합비, 결합제의 함량, 혼수비 및 첨가제의 종류와 함량등이었으며 이와같은 석고계 매몰재의 성분변화에 따라 매몰재의 점조도, 경화시간, 압축강도, 열팽창등의 물성변화를 측정하였다.

II. 실험재료 및 방법

1. 실험재료

1) 내화재(refractory)

본 실험에 사용한 매물재의 내화재는 Table 1의 화학조성을 갖는 국내 김천산의 silica(quartz)와 벨기에 산의 cristobalite였다. 이 silica와 cristobalite는 내적 10liter의 ball mill machine에서 약 24-72시간 분쇄한 다음 rotary tapping machine에서 걸러낸 후 서로 혼합하여 사용하였으며 사용한 내화재의 입자 분포는 Table 2와 같다.

2) 결합제 및 첨가제

결합제로는 Table 3와 같은 화학조성을 갖는 국산 문교화학제품의 B형 반수석고를 rotary tapping machine에서 입자분류하여 입자의 크기를 325-400mesh(45-37 μ m)로 하였다. 또한 첨가제로는 국산 영진화학의 1인산소다($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)와 삼전화학의 황산마그네슘($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 및 황산알루미늄 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14-18\text{H}_2\text{O}$ 를 ball mill에서 분쇄 후 rotary tapping machine에서 입자 분류하여 325-400mesh(45-37 μ m)의 입자를 사용하였으며, 이들의 화학조성은 각각 Table 4,5,6과 같다.

3) 매물재 제조

석고용 매물재의 특성을 조사하기 위하여 내화재와

Table 1. Chemical composition of silica and cristobalite.

composition raw material	composition					
	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	TiO_2	CaO	MgO
quartz	99.0	0.17	0.55	0.15	0.01	0.01
cristobalite	99.5	0.03	0.16	0.02	0.01	0.01

(percentage (%))

Table 2. Particle size distribution of refractory.

mesh	+140	+120	+270	+325	+400	>400	average particle size (μ m)
fraction in percentage (%)	3.5	5.5	5.0	6.0	8.6	71.4	7.0

Table 3. Chemical composition plaster of paris

composition	percentage (%)
sulfurous anhydride	> 52.0
ferrous oxide	< 0.3
sulfide	> 0.2
binding water	> 5.6

Table 4. Chemical composition of sodium phosphate.

composition	percentage (%)
$\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	> 99.0
P_2O_4	> 44.6
Fe	< 0.05
pH	4.2-4.6

Table 5. Chemical composition of magnesium sulfate.

composition	percentage (%)
MgSO ₄ ·7H ₂ O	> 99.0
Cl	< 0.003
Pb	< 0.001
NO ₃	< 0.005
Fe	< 0.05
Ca	< 0.0001
As	< 0.0001
pH	5.8-8.0

결합제 및 첨가제의 함량을 변화시키면서 20 liter용 V형 mixer에서 20분간 연화하여 매물재를 제조하였으며, 매물재의 조성은 Table 7에서와 같다. 시편 A는 황산알미늄의 함량을, 시편 N은 인산소다의 함량을, 시편 M은 황산마그네슘의 함량을, 시편G는 석고함량을, 시편 C는 cristobalite의 함량을 그리고 시편 L은 혼수비를 각각 변화시킨 매물재를 뜻한다.

2. 실험방법

1) 점조도 측정

슬러리 상태의 매물재의 점조도를 측정하기 위하여 본 실험에서는 점조도시험(consistency test)을 하였다. 측정방법은 내경 20mm 높이 30mm의 스테인레스 금형을 유리판 위에 올려 놓고 소정의 혼수비로서 연화시킨 매물재를 주입시킨 후 연화개시 3분 후에 금형을 조용히 들어 올렸을때 슬러리 상태에 있는 매물재의 퍼짐면적의 지름으로 점조도를 측정하였으며 각 시편에 대하여 5회씩 측정하여 평균값을 얻었다.

2) 경화시간

내경 50mm 높이 30mm의 스테인레스 금형에 각 연화물을 주입하여 주형표면을 평탄하게 한 후 Photo 1에서 보여지는 15°의 경사각을 갖는 자체제작한 vicat침으로 압입하였을 때 매물재로부터 압흔이 나타나지 않을 때까지 소요된 시간을 그 매물재의 경화

Table 6. Chemical composition of aluminumsulfate.

composition	percentage (%)
Al ₂ (SO ₄) ₃	51-57.8
Cl	< 0.005
Pb	< 0.003
Fe	< 0.005
As	< 0.0075
pH	2.2

시간으로 하여 각 시편에 대하여 5회씩 측정하여 평균값을 얻었다.

3) 압축강도 측정

내경 10mm 높이 10mm의 스테인레스 분할형의 금형을 사용하여 제작한 시편을 데시케이터에서 24시간 보관 후, 압축인장 시험기(Instron LTD, Co., model 1137, U.S.A)를 이용하여 cross head speed 5mm/min로 각 5회씩 측정하여 평균값을 얻었다.

4) 열팽창 시험

각각의 적정 혼수비로 연화시킨 매물재를 내경 10mm 높이 20mm 크기의 스테인레스 분할형 model 에 주입하여 제작된 시편을 데시케이터내에서 24시간 방치하여 자연 건조시켰다. 이와같은 시편은 Photo 2의 자체제작한 dilatometer를 사용하여 740°C까지의 열팽창을 3회씩 측정하여 평균값을 구하였으며 열팽창 측정시의 승온 속도는 10°C/min으로 하였다.

5) 주사전자현미경에 의한 표면관찰

내화재와 결합제의 결합상태를 알아보기 위하여 압축강도 시편의 표면을 주사전자현미경(Jeol, Co., model JEM-35C, Japan)을 이용하여 관찰하였다. 주사현미경 관찰시 시료가 부도체이기 때문에 진공증착기에서 금을 증착한 후 가속전압 20KV에서 관찰하였다.

6) 열분석 시험

소정의 혼수비로서 혼련한 시편을 24시간 데시케이

Table 7. Chemical composition of experimental investments.

specimen index	composition variation	percentage (%)						fraction W/P ratio
		silica	cristo-balite	plaster of paris	sodium phosphate	aluminum sulfate	magnesium sulfate	
A ₀	aluminum sulfate	bal	25	30	0.6	0	2	0.4
A ₂		bal	25	30	0.6	0.2	2	0.4
A ₂₅		bal	25	30	0.6	0.25	2	0.4
A ₃₀		bal	25	30	0.6	0.3	2	0.4
N ₀	sodium phosphate	bal	25	30	0	0.2	2	0.4
N ₂		bal	25	30	0.2	0.2	2	0.4
N ₄		bal	25	30	0.4	0.2	2	0.4
N ₆		bal	25	30	0.6	0.2	2	0.4
M ₀	magnesium sulfate	bal	25	30	0.6	0.2	0	0.4
M ₁		bal	25	30	0.6	0.2	1	0.4
M ₂		bal	25	30	0.6	0.2	2	0.4
M ₃		bal	25	30	0.6	0.2	3	0.4
G ₂	plaster of paris	bal	25	20	0.6	0.2	2	0.4
G ₃		bal	25	30	0.6	0.2	2	0.4
G ₄		bal	25	40	0.6	0.2	2	0.4
C ₁₅	cristo-balite	bal	15	30	0.6	0.2	2	0.4
C ₂₅		bal	25	30	0.6	0.2	2	0.4
C ₃₅		bal	35	30	0.6	0.2	2	0.4
C ₄₅		bal	45	30	0.6	0.2	2	0.4
C _B		0	67.2	30	0.6	0.2	2	0.4
L ₄₀	water/powder ratio	bal	25	30	0.6	0.2	2	0.4
L ₃₈		bal	25	30	0.6	0.2	2	0.38
L ₃₆		bal	25	30	0.6	0.2	2	0.36
L ₃₄		bal	25	30	0.6	0.2	2	0.34
L _B		0	67.2	30	0.6	0.2	2	0.34

(bal = balance to 100%, square with solid line indicate the variation of its components)

터에서 보관 후 Photo 3의 시차열분석 장치(Dupont, model thermal analysis-2000, U.S.A)를 이용하여 시차열분석(D.T.A. : differential thermal

analysis)을 시행하였다⁽³¹⁾. 시차열분석시 시료의 양은 30mg이었으며 상온 부터 1100℃까지의 온도범위에서 10℃/min의 승온속도로 측정하였다.

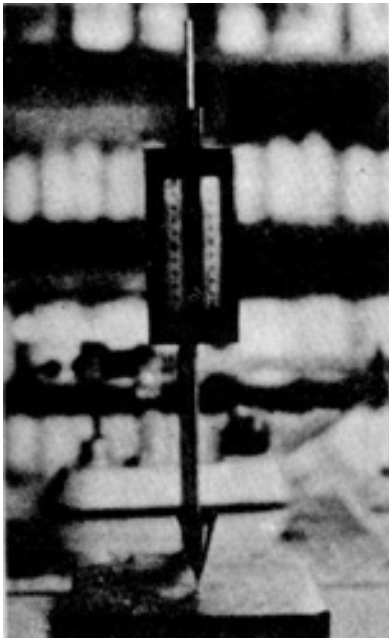


Photo 1. Vicat Needle Tester.

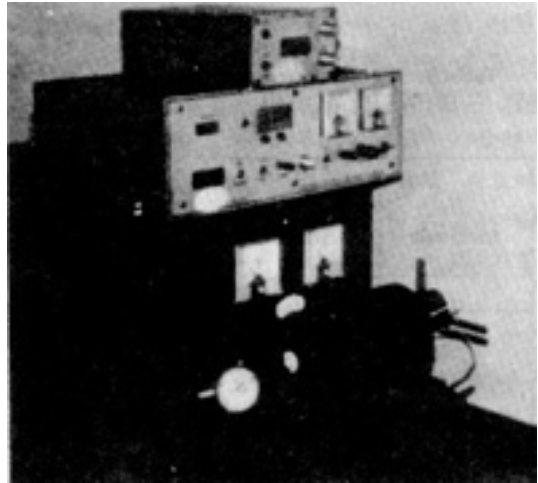
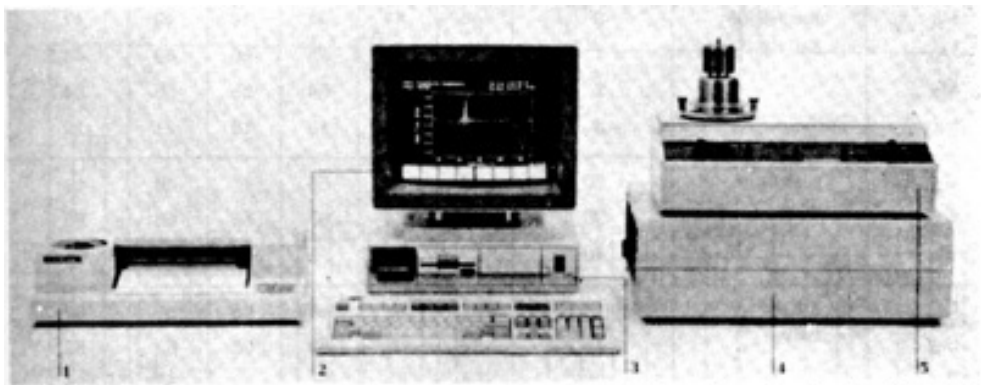


Photo 2. Dilatometer.



1. Plotter 2. Graphics Display 3. Controller 4. Module Interface 5. Analysis Module

Photo 3. Differential Thermal Analysis System.

7) x-ray 회절시험

본 실험에서 사용한 매물재들의 경화 및 가열시의 상의 변태 양상을 알아보기 위하여 x-ray diffractometer(RIGAKU, Co., model D/max-IIC, Japan)를 사용하여 x-선 회절분석을 하였다. x-선 target material은 Cu로 파장의 길이가 15.42mm의 Cu K- α 선으로 가속전압 30KV로 측정하였다.

III. 실험성적

1. 점조도

치과용 석고 매물재의 슬러리 상태에서의 점조도를 알아보기 위하여 첨가제의 종류 및 첨가량, 결합제의 양, 내화제로 사용된 cristobalite의 양 및 혼수비를 변화시켜 점조도 시험한 결과는 Fig. 1과 같다. Fig. 1

Table 8. Consistency test results as a function of composition of investments.
(variation of composition follows Table 7)

specimen index	variation	percentage (%)	experimental consistency test results in mm					average
			1	2	3	4	5	
A ₀	aluminum sulfate	0	67	68	65	62	63	65
A ₂		0.2	52	53	57	54	54	54
A ₂₅		0.25	39	37	38	39	37	38
A ₃₀		0.3	22	25	26	23	24	24
N ₀	sodium phosphate	0	18	19	21	19	20	19
N ₂		0.2	32	31	31	35	35	33
N ₄		0.4	50	53	48	53	54	52
N ₆		0.6	55	56	53	52	54	54
M ₀	magnesium sulfate	0	46	47	47	46	49	47
M ₁		1	48	47	47	50	49	48.2
M ₂		2	53	55	54	55	56	54.6
M ₃		3	20	17	18	19	21	19
G ₂	plaster of paris	20	49	51	50	47	48	49
G ₃		30	53	54	57	55	56	55
G ₄		40	53	52	55	56	55	54.2
C ₁₅	cristo-balite	15	51	51	54	55	51	52.4
C ₂₅		25	52	52	53	56	52	53
C ₃₅		35	54	54	55	57	57	55.2
C ₄₅		45	55	52	53	56	54	54
C _B		67.2	56	56	53	57	56	55.6
L ₄₀	water/powder ratio	0.4	51	56	56	56	55	54.8
L ₃₈		0.38	52	51	55	54	53	53
L ₃₆		0.36	53	53	54	58	53	54.2
L ₃₄		0.34	53	55	54	51	53	53.2
L _B		0.34	53	53	57	53	53	53.8

에서 황산알미늄의 첨가량이 0%에서 0.2%, 0.25% 및 0.3%로 증가함에 따라 점조도가 개선되었으나, 0.4%이상에서 점조도는 개선정도가 둔화되는 경향을 보였다. 황산마그네슘의 첨가량을 변화시킨 결과 2%까지는 점조도가 증가하였으나 3% 첨가한 경우 오히려 점조도가 둔화되었다. 그런데 석고의 함량, cristobalite의 양을 변화시켰을 때와 혼수비를 변화시켰을때 점조도의 변화는 거의 없었다.

2. 경화시간

vicat 침⁽²⁴⁾으로 측정된 매몰재 시편들에 따른 경화시간의 측정 결과는 Fig. 2와 같다. 매몰재 구성성분 중 다른 것은 일정하게 고정시키고, 황산알미늄의 첨가량을 0%, 0.2%, 0.25%, 0.3%로 변환시켰을 때, 경화시간의 변화는 황산알미늄이 함유되지 않은 시편은

2시간이 지나도 경화되지 않는 반면에 황산알미늄이 0.2% 첨가된 시료의 경화시간은 21분 45초로 황산알미늄이 함유되지 않은 시료에 비하여 감소하였으며, 0.25% 함량의 시료에서는 13분 50초, 그리고 0.3%함량의 시료는 9분 30초에 경화되어 황산알미늄의 양이 증가할수록 경화시간이 짧아지는 경향을 보였다.

인산나트륨의 경우 첨가량을 0%, 0.2%, 0.4% 및 0.6%로 증가시켰을때 경화시간은 각각 13분, 16분 30초, 18분 30초 그리고 21분 45초로 오히려 지연되었다. 황산마그네슘의 경우에는 그 함량을 0%에서 3%까지 증가시켰을때 경화시간은 96분, 60분 30초, 21분 45초 및 12분으로 황산알미늄과 같은 경향으로 단축되는 경향을 나타냈다. 결합제인 석고량을 20%, 30%, 40%로 증가시킨 경우 경화시간은 각각 21분, 21분 45초, 27분으로 미미하게 증가함을 나타냈으며,

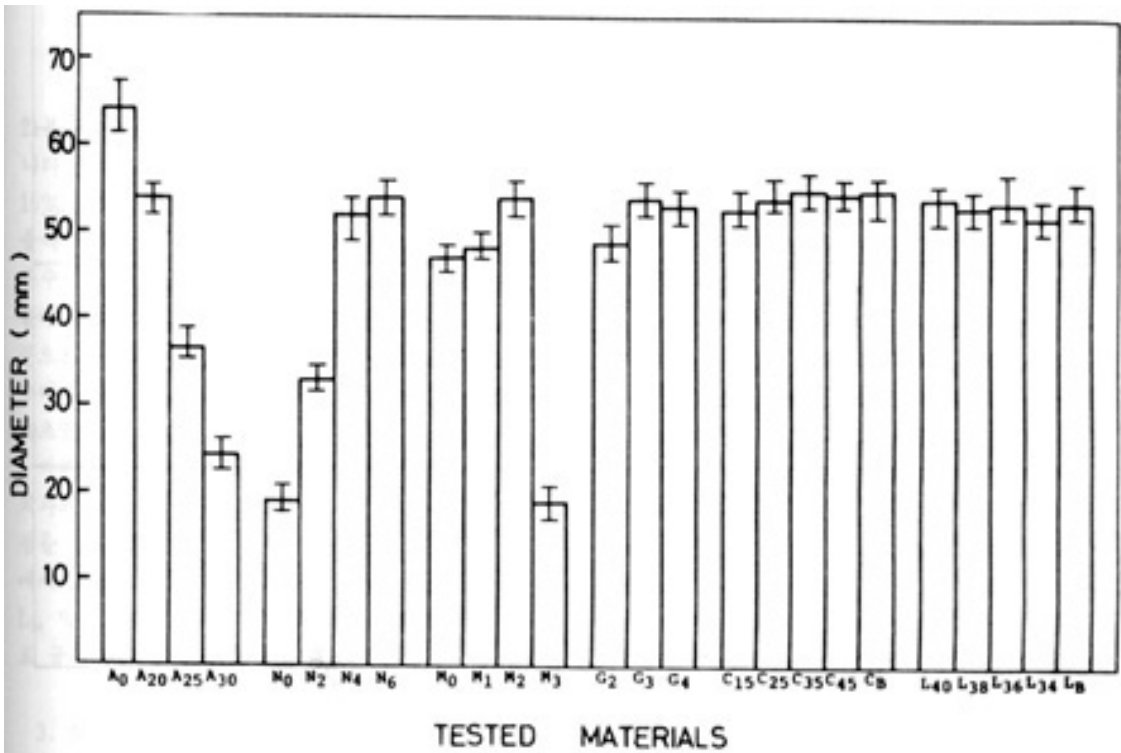


Fig. 1. Consistency test results as a function of composition of investments. (variation of composition follows Table 7).

Table 9. Setting time as a function of composition of investments.
(variation of composition follows Table 7).

specimen index	variation	percentage (%)	average setting time (min: sec)
A ₀ A ₂ A ₂₅ A ₃₀	aluminum sulfate	0 0,2 0,25 0,3	135:20 21:45 13:50 9:30
N ₀ N ₂ N ₄ N ₆	sodium phosphate	0 0,2 0,4 0,6	13:00 16:00 18:30 21:45
M ₀ M ₁ M ₂ M ₃	magnesium sulfate	0 1 2 3	96:00 60:30 21:45 12:00
G ₂ G ₃ G ₄	plaster of paris	20 30 40	21:00 21:45 27:00
C ₁₅ C ₂₅ C ₃₅ C ₄₅ C _B	cristo- balite	15 25 35 45 67,2	22:00 21:45 21:15 22:00 21:45
L ₄₀ L ₃₈ L ₃₆ L ₃₄ L _B	water/powder ratio	0,4 0,38 0,36 0,34 0,34	21:45 19:00 16:00 14:00 13:30

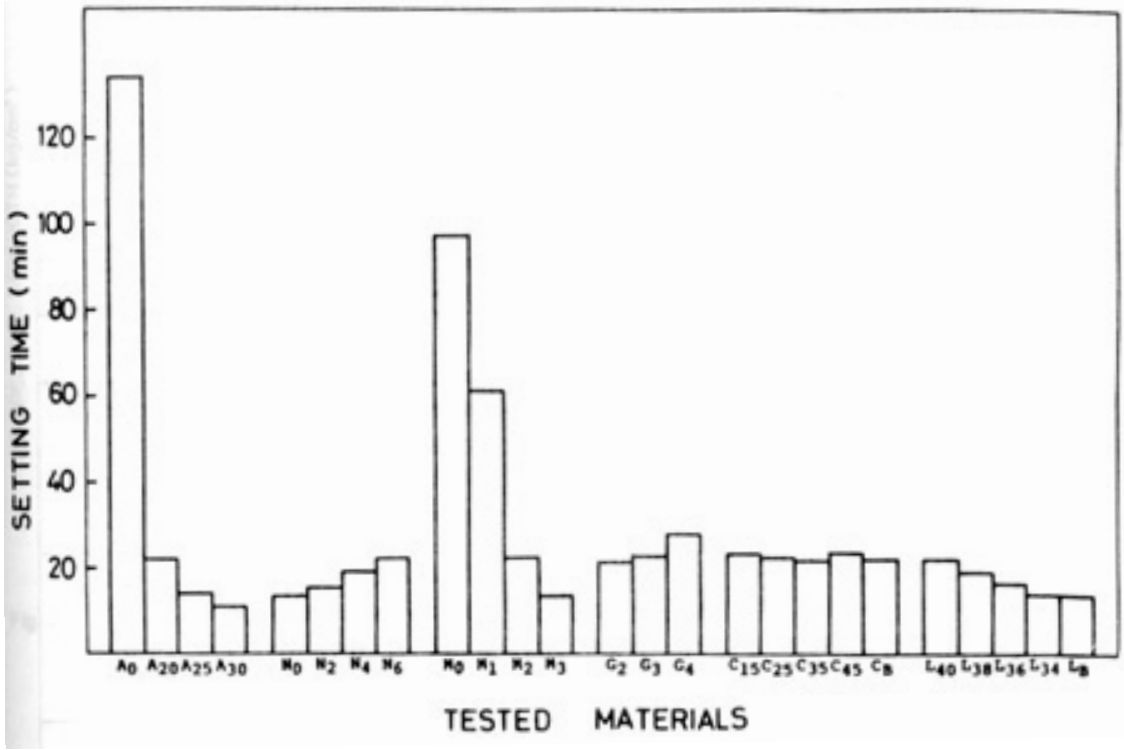


Fig. 2. Setting time as a function of composition of investments.
(variation of composition follows Table 7).

내화재인 cristobalite의 함량을 15%, 25%, 35%, 45% 및 67.2%로 변화시켰을때 경화시간은 거의 증가가 없었다. 그리고 혼수비를 0.40, 0.38, 0.36, 0.34로 변화시켰을때 경화시간은 21분 45초, 19분, 16분 및 14분으로 감소하였으며, CB 조성의 매물재를 혼수비 0.36으로 하였을 경우에 경화시간은 13분 30초였다.

치과용 석고매물재의 경화시간에 대한 대한치과의사협회 치과재료 규격치⁽³²⁾가 5-20분인 점을 감안할 때 본 실험에서 사용된 시료들 중에서 A₂₅, A₃₀, N₀, N₂, N₄, M₃, L₃₈, L₃₆, L₃₄ 및 L_B의 결과가 대한치과의사협회 치과재료 규격을 만족함을 알 수 있었다.

3. 상온압축강도

Fig. 3에서 Fig. 8까지는 첨가제의 종류 및 함량,

석고의 함량, cristobalite의 함량 및 혼수비에 따른 상온압축강도의 변화를 각각 보여주고 있다.

첨가제중 황산알미늄이 첨가량에 따른 상온압축강도를 나타낸 Fig. 3에서는 황산알미늄이 0%일때 압축강도는 21.7kg/cm²이며, 황산알미늄이 0.2%, 0.25%에서는 압축강도가 감소하여 13.9 kg/cm², 그리고 13.2 kg/cm²였으나, 0.3%에서는 21.8 kg/cm²로 증가하는 것으로 나타났다. 인산나트륨의 첨가량에 따른 상온압축강도의 변화(Fig. 4)는 인산나트륨의 함량이 0%, 0.2%, 0.4% 및 0.6%일때의 압축강도는 14.3 kg/cm², 17.2 kg/cm², 18.6 kg/cm² 및 13.9 kg/cm²으로 인산나트륨의 함량이 0.4%까지는 증가를 보였으나, 0.6%의 인산나트륨에서는 오히려 13.9 kg/cm²으로 감소하였다. 황산마그네슘이 상온압축강도에 미치는 영향을 표시한 Fig. 5를 보면 황산마그네슘의 함량이 0%에서

Table 10. Effect of composition of investments on compressive strength (variation of composition follows Table 7).

specimen index	variation	percentage (%)	compressive strength (Kg / cm ²)					average
			1	2	3	4	5	
A ₀	aluminum sulfate	0	22.0	22.8	22.1	22.1	19.5	21.7
A ₂		0.2	15.4	14.5	13.0	13.1	13.5	13.9
A ₂₅		0.25	12.8	11.2	13.5	14.3	14.2	13.2
A ₃₀		0.3	20.0	20.5	24.3	23.6	20.6	21.8
N ₀	sodium phosphate	0	15.5	14.4	13.8	12.6	15.2	14.3
N ₂		0.2	16.4	15.2	17.5	18.6	18.3	17.2
N ₄		0.4	19.9	18.5	19.0	16.0	19.6	18.6
N ₄		0.6	13.8	14.4	14.0	12.5	14.8	13.9
M ₀	magnesium sulfate	0	21.5	19.5	18.0	20.6	20.9	20.1
M ₁		1	17.0	20.2	19.8	15.0	19.0	18.2
M ₂		2	13.4	14.9	11.3	13.7	14.2	13.5
M ₃		3	8.9	9.1	10.0	13.0	9.5	10.1
G ₂	plaster of paris	20	7.9	8.5	8.3	5.5	8.8	7.8
G ₃		30	10.0	13.6	16.0	14.2	15.7	13.9
G ₄		40	35.2	34.0	37.8	42.0	36.0	37.0
C ₁₅	cristobalite	15	14.9	13.8	13.0	14.2	13.1	13.8
C ₂₅		25	12.2	14.8	12.5	11.5	15.0	13.2
C ₃₅		35	15.0	12.7	11.0	14.6	14.2	13.5
C ₄₅		45	13.2	12.2	13.4	14.8	12.1	13.1
C _B		67.2	14.0	12.8	12.4	13.6	12.2	13.0
L ₄₀	water/powder ratio	0.4	14.5	11.5	14.0	14.5	15.0	13.9
L ₃₈		0.38	20.5	19.3	18.0	19.5	23.2	20.1
L ₃₆		0.36	21.0	19.5	22.6	23.4	23.5	22.0
L ₃₄		0.34	34.5	30.0	37.0	36.0	35.0	34.5

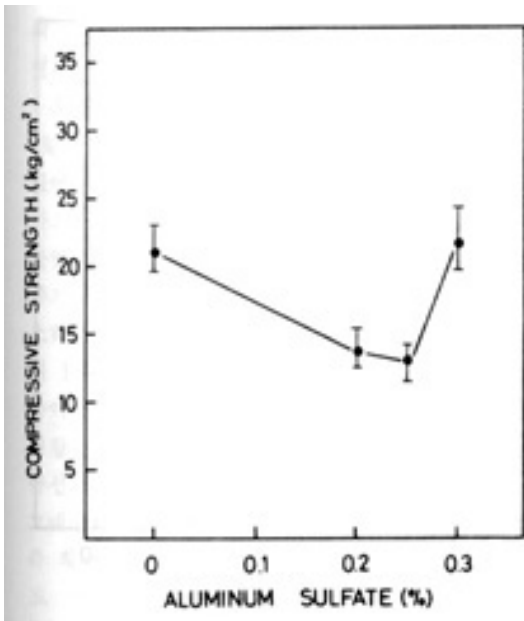


Fig. 3. Effect of aluminium sulfate on compressive strength.

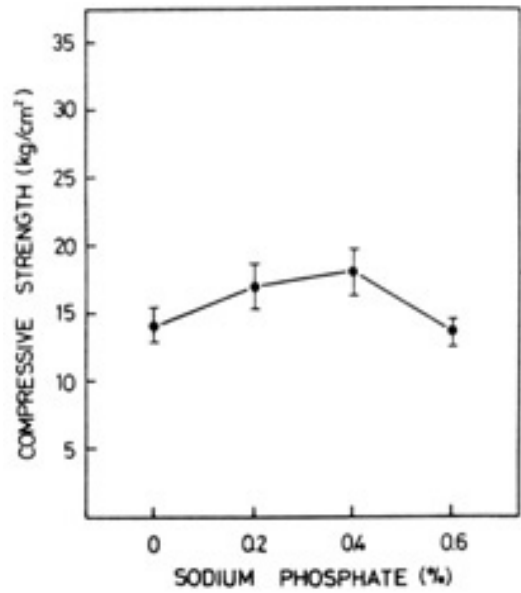


Fig. 4. Effect of sodium phosphate content on compressive strength, content on compressive strength.

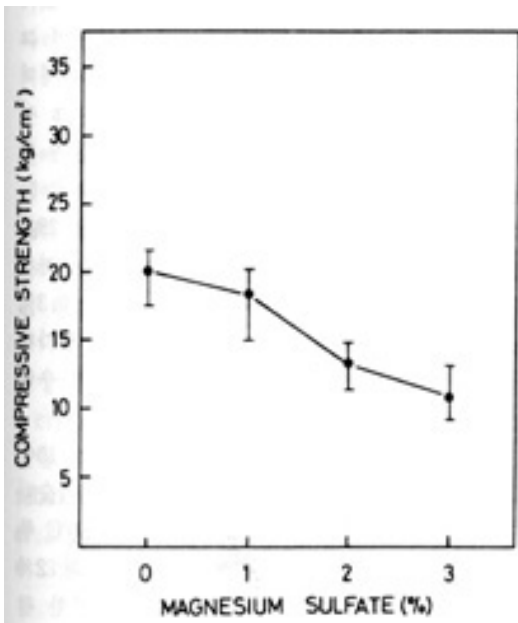


Fig. 5. Effect of magnesium sulfate content

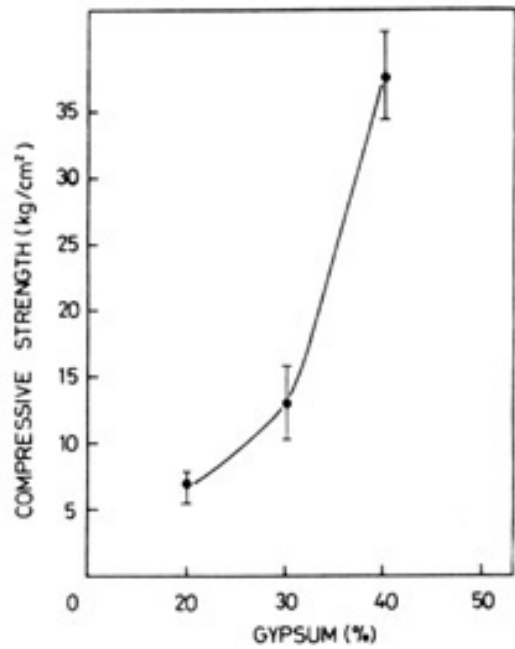


Fig. 6. Effect of gypsum content on compressive strength.

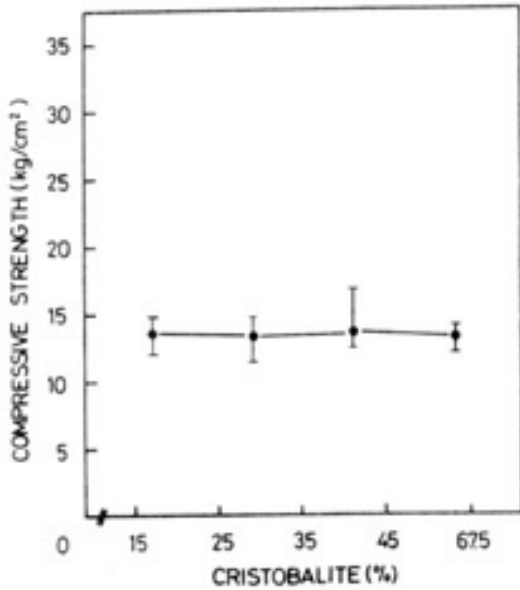


Fig. 7. Effect of cristobalite content on compressive strength

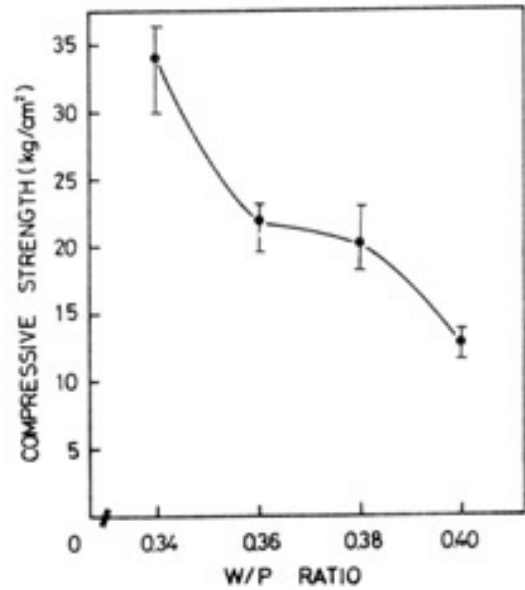


Fig. 8. Effect of W/P ratio on compressive strength.

3%까지 증가할수록 상온압축강도는 약 10 kg/cm^2 정도 감소하는 것으로 나타났다. 그리고 결합제인 석고의 함량을 20%, 30%, 40%로 변화시킨 Fig. 6에서는 석고의 함량 증가에 따라 상온압축강도는 7.8 kg/cm^2 에서 13.9 kg/cm^2 및 37 kg/cm^2 으로 증가하였다. 내화재로 사용된 cristobalite의 영향을 나타낸 Fig. 7에서는 cristobalite의 함량에 따라 압축강도는 거의 일정하였다. 또한 매물재의 조성을 일정하게 고정시키고, 혼수비를 변화시켜 얻어진 결과를 나타낸 Fig. 8에서는 혼수비가 0.34, 0.36, 0.38 및 0.40일 때 압강도는 34.5 kg/cm^2 , 22.0 kg/cm^2 , 20.1 kg/cm^2 및 13.9 kg/cm^2 으로 혼수비가 증가함에 따라 압축강도는 감소하였다. 이상의 결과에 있어서 대한치과협회 치과재료 규격 No.13(32)의 규격중 type I형의 상온압축강도 24.6 kg/cm^2 이상인 값을 나타낸 것은 석고함량이 40%인 시료와 혼수비가 0.34%일 때라는 것을 알 수 있었다.

4. 열팽창

매물재의 조성 및 혼수비를 변화시켜 얻어진 가열팽

창곡선이 Fig. 9에서 Fig.14까지에서 보여주고 있다.

Fig. 9의 열팽창곡선은 매물재의 다른 성분을 일정하게 하고 황산알미늄의 첨가량이 변화할 때 매물재의 열팽창거동을 보여주었다. 온도가 상승함에 따라 황산알미늄 양에 관계없이 약 250°C 부근에서 급격한 팽창이 나타나며 그 후 450°C 부근까지 정체내지 수축을 나타내다 500°C 부근에서 제2차 팽창이 일어나며 그 후에는 거의 팽창이 없었다. 전체팽창량은 황산알미늄이 전혀 함유되지 않은 0%에서 0.76%로 제일 많았으며, 황산알미늄이 0.2%, 0.25% 및 0.3%로 증가함에 따라 700°C 까지의 온도 상승에 따른 전체팽창량은 0.53%, 0.3% 및 0.25%로 감소하였고 황산알미늄을 첨가하지 않는 시편에서는 $300\text{--}500^\circ\text{C}$ 구간에서 수축이 일어나지 않았다.

인산나트륨의 첨가량을 변화시킨 Fig. 10에서 보면 황산마그네슘이 첨가시와 거의 비슷하게 250°C 부근에서 급격한 1차 팽창과 450°C 부근까지의 수축이 일어난 후 580°C 까지의 2차 팽창 그리고 그 이상의 온도에서는 일정한 팽창을 보여주었다. 전체팽창량은 인산

나트륨이 0%, 0.2%, 0.4% 및 0.6%로 증가함에 따라 0.4%, 0.43%, 0.49% 및 0.53%로 증가하였다.

황산마그네슘의 첨가량을 0%, 1%, 2% 및 3%로 변화시켰을 때 얻어진 열팽창은 Fig. 11에 보여지는 것과 같이 전체 팽창량은 황산마그네슘이 함유되지 않은 것이 0.68%로 가장 높았으나, 황산마그네슘이 1%, 2% 및 3%로 증가함에 따라 0.64%, 0.53% 및 0.33%로 감소하였다. 온도 증가에 따른 열팽창거동은 먼저 1차 팽창이 일어난 후 수축 그리고 2차 팽창이 일어난 후 팽창량이 일정하게 유지되는 경향은 다른 첨가제 양의 변화에 따른 열팽창곡선과 유사하나 1차 팽창 후 수축량이 황산마그네슘의 함량의 증가와 더불어 점점 커졌다. 즉 황산마그네슘 함량이 0%, 1%, 2% 및 3%로 증가함에 따라 수축량은 0.02%, 0.04%, 0.08% 및 0.14%로 증가하였다.

그리고 석고의 함량을 변화시켰을 때의 열팽창은 Fig. 12에 나타난 것과 같이 석고의 함량이 20%, 30% 및 40%로 증가하며 전체 열팽창량은 0.8%, 0.53% 및 0.35%로 감소하였으며 250°C 부근의 초기 팽창은 석고의 함량에 관계없이 거의 비슷하게 0.36%~0.38%이었으나, 그 후의 수축량은 석고의 함량이 달라짐에 따라 변화하였다. 즉 석고가 20% 함유된 것에서는 수축이 일어나지 않았으나, 30%인 경우는 0.08%의 수축을 보였으며, 40%첨가된 시편에서는 0.16%의 수축량을 보였으며 2차 팽창이 시작되는 온도로 석고의 함량이 증가함에 따라 점차 늦어짐을 나타내었고, 2차 팽창 후 700°C까지 온도의 상승에 따라 팽창이 정체되는 현상은 석고의 양이 20%인 시료에서는 나타나지 않았으며 온도의 상승에 따른 약간의 팽창이 보여졌다.

cristobalite의 함량을 변화시켜 얻어진 열팽창을 표시한 Fig. 13에서는 시료에 cristobalite의 양이 15%, 25%, 35%, 45% 및 67.2%로 증가함에 따라 전체 팽창량은 0.51%, 0.53%, 0.57%, 0.73% 및 0.98%로 증가하였다. 이 열팽창곡선의 특징은 매물체중의 cristobalite양에 따라 전체팽창량 중 1차 팽창량이 차지하는 비율이 다르다는 점이다. 즉 1차 팽창후의 수축량은 cristobalite의 양에 무관하게 거의 일정한 것

에 반하여 cristobalite의 양이 증가함에 따라 1차 팽창이 크고 2차 팽창이 적어져 내화재가 모두 cristobalite만으로 구성되어 있는 CB시편에서는 매물체의 전체팽창량이 거의 1차 팽창에 의존함을 보이고 있었다.

혼수비에 따른 열팽창거동을 보여주는 Fig.14에서의 열팽창곡선은 1차 팽창 및 1차 수축의 발생과 그 후 2차 팽창과 높은 온도에서의 일정한 열팽창을 보여주었다. 전체 팽창량은 혼수비가 0.34, 0.36, 0.38 및 0.40으로 증가함에 따라 0.77%, 0.73%, 0.64% 및 0.53%로 감소함을 보이고 있다. 매물체의 내화재가 전부 cristobalite이고 혼수비가 0.34인 LB 시료의 경우에는 열팽창이 거의 초기의 1차 팽창량에 의존하며 전체 팽창은 약 1.18%이었다. 대한치과의사협회의 치과재료 규격 No.13(32)에서의 type I형 매물체의 전체팽창량이 1%이상인 것을 고려하면 LB시편의 조성 및 혼수비는 이 조건을 만족함을 알 수 있었다.

IV. 총괄 및 고안

1. 첨가제가 매물체 제 성질에 미치는 영향

1) 점조도

매물체는 내화재, 결합제 그리고 첨가제로 구성되어 있다. 매물체에서 첨가제의 성분은 석고의 반응속도 조절을 위한 것, 주조 후 표면의 미려도를 향상시키기 위한 것, 그리고 팽창량을 조절하기 위한 것 등으로 구성된다. 본 실험에서는 매물체의 경화 반응속도를 조절하기 위하여 황산알루미늄, 유동성 개선을 위하여 인산나트륨, 주조 후 탈석고 효과를 증대시키기 위하여 황산마그네슘이 첨가제로 사용되었다. Fig. 1에서는 이러한 첨가제들이 매물체의 점조도에 어떠한 영향을 미치는가를 조사하였는데 황산알루미늄 양이 증가함에 따라 점조도는 감소하였으며, 인산나트륨의 증가에 따라 점조도는 증가하였으나 황산마그네슘의 양이 2%까지는 첨가량의 증가에 따라 점조도가 증가하였으나 3% 첨가시 점조도의 감소가 나타났다.

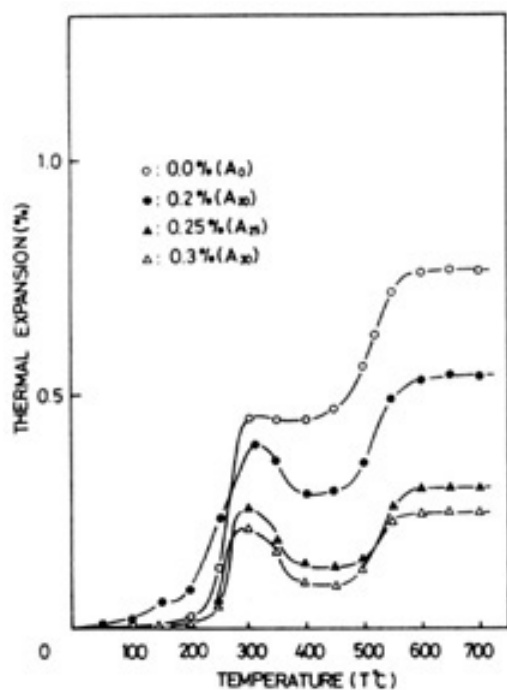


Fig. 9. Effect of aluminium sulfate content on thermal expansion.

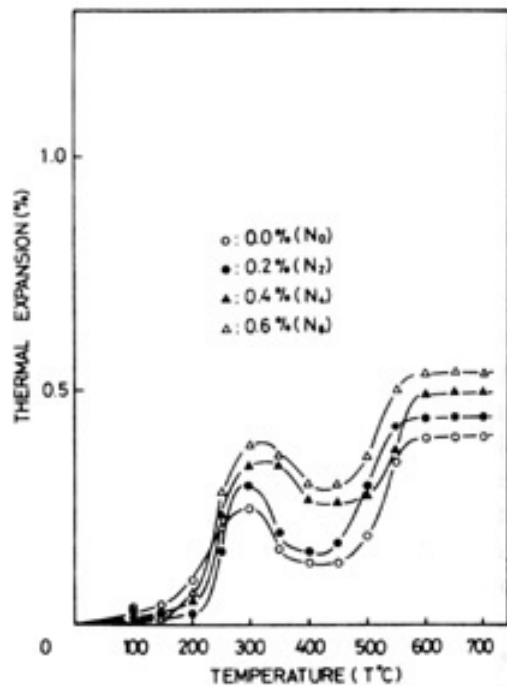


Fig. 10. Effect of sodium phosphate content on thermal expansion

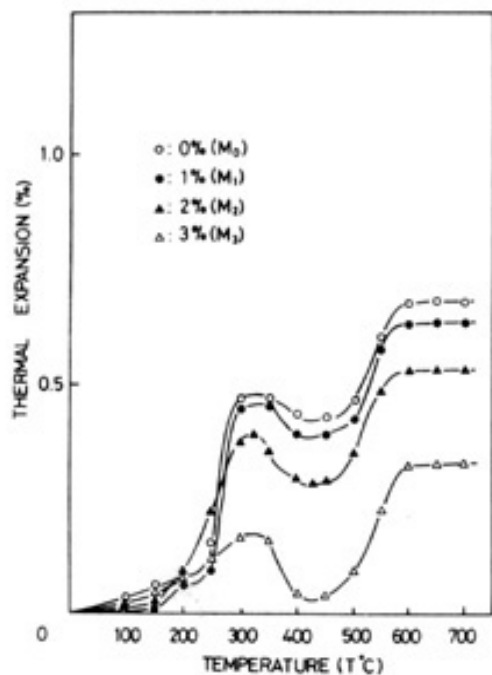


Fig. 11. Effect of magnesium sulfate content on thermal expansion.

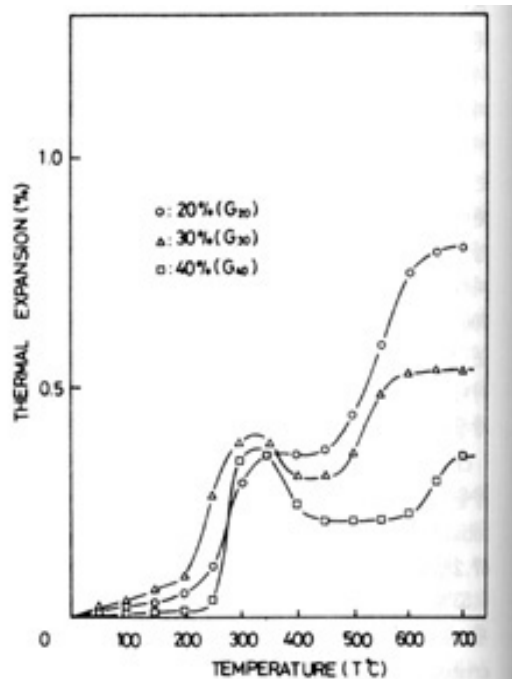


Fig. 12. Effect of gypsum content on thermal expansion.

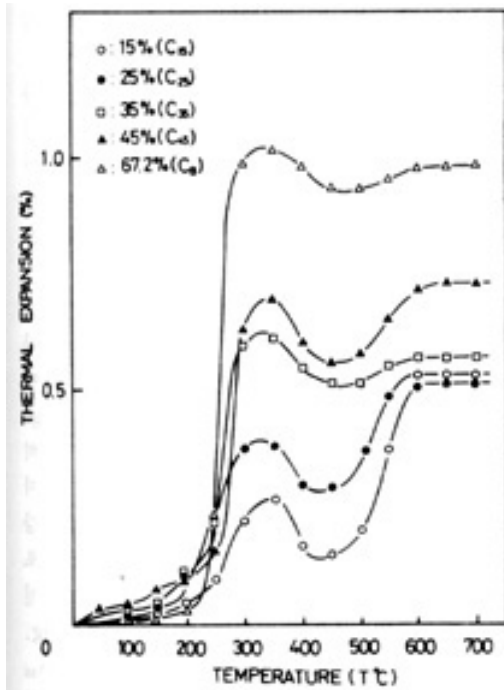


Fig. 13. Effect of cristobalite content on thermal expansion.

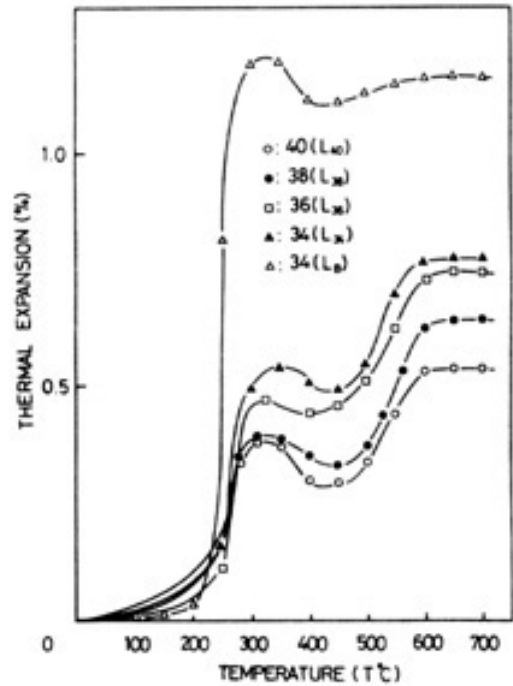


Fig. 14. Effect of W/P ratio on thermal expansion.

이와같이 첨가제의 종류와 양에 따라 점조도의 변화가 나타나는 요인은 Ridge와 Boell⁽³³⁾ 등이 보고한 것과 같이 첨가제가 석고 입자에 부착하면 입자간의 계면 에너지가 변화되어 점성의 변화가 일어나 점조도의 변화가 일어나며 또한 경화반응 진행 속도에 따라 입자간의 점성증가에 따른 점조도의 변화도 일어난다. 따라서 황산알루미늄의 첨가는 입자간의 점성 증가와 동시에 경화반응 시간을 나타낸 Fig. 3에서 보여주는 것과 같이 경화반응이 신속하게 진행됨에 따라 점성이 증가되어 유동성이 감소한 것으로 믿어진다. 인산나트륨이 첨가되면 경화반응이 지연될 뿐 아니라, 입자간의 계면 에너지의 저하에 따라 점조도는 증가한다. 황산마그네슘이 첨가되었을 경우 첨가량이 2%까지는 점조도가 증가하나, 3% 첨가된 경우에 점조도가 감소되는 현상을 보여주었다. 이것은 황산마그네슘이 본 실험에서 사용한 석고매물재에 첨가되었을 때 첨가량 2%이하에서는 계면에너지를 저하시키는 효과가 Fig.

2에서 보여주는 경화시간의 단축에 따른 입자간 점성의 증가 효과보다 우세하여 첨가량 2%까지는 점조도의 증가를 나타내었지만 황산마그네슘이 3% 첨가된 경우는 경화시간 단축에 의한 효과가 더 크기 때문에 점조도의 감소가 나타난 것으로 믿어진다.

이상의 연구결과로부터 석고계 매물재의 점조도에 미치는 첨가제의 영향은 황산 알루미늄은 점조도를 저해하고, 인산나트륨은 점조도를 향상시키며, 황산마그네슘은 2% 이하에서 점조도를 약간 증가시키는 것을 알 수 있었다. 이와같은 첨가제에 따른 점조도의 변화는 첨가제가 석고에 첨가될때 입자간의 계면에너지 변화에 따른 점성의 증감과 석고의 경화반응에 의한 점성의 증감이 일어나기 때문이라 생각된다.

점조도에 대한 절대적인 규격치는 아직 규정되어 있지 않지만 연화개시 3분 후 스텐리가 퍼지는 정도를 시험한 본 연구의 결과에 의하면 매물재의 성분을 변화시킨 본 실험의 조건중 황산알루미늄은 0.2%이하, 인

산나트륨은 0.4%이상, 황산마그네슘은 2%미만이 첨가제로 사용될때 석고계 매물재로서 양호한 점도도를 보여주었다.

2) 경화시간

본 실험에서 사용한 매물재의 경화시간에 미치는 첨가제의 영향은 Fig. 2에서 알 수 있는 것과 같이 황산염인 황산알루미늄 및 황산마그네슘의 첨가량 증가에 따라 경화 시간이 단축되었으나, 인산염인 인산나트륨의 첨가시 경화시간이 오히려 길어졌다. 이와같은 경화시간은 변화는 Yamada⁽³⁴⁾, Yamada 등⁽³⁵⁾이 보고한 바와 같이 석고에 반대 부호의 이온을 갖는 첨가제가 첨가되면 2수석고의 용해속도 및 용해도를 저하시켜 결정 성장속도를 저하시켜 경화지연이 일어나면 반대로 공통이온이 첨가되면 과포화 속도를 상대적으로 상승시켜 결정핵의 발생을 추진하여 수화가 촉진되어 응결이 신속하게 된다는 이론으로 이해될 수 있다. 따라서 황산알루미늄이나 황산마그네슘의 첨가는 석고와 공통이온의 첨가 효과를 나타내어 경화시간이 감소되는 것으로 생각된다. 인산나트륨을 첨가하면 경화시간이 늦어지는 현상은 Yamada 등⁽³⁵⁾과 Jarris와 Earnshaw⁽³⁶⁾의 시험결과와 일치하며 인산염이 석고의 표면에 흡착층을 형성하여 석고의 용해도를 감소시키고 석고의 결정생장이 억제되어 경화가 지연되기 때문이다.

이상의 연구결과로부터 황산알루미늄과 황산마그네슘은 석고의 경화촉진제로서 작용하고, 인산나트륨은 경화지연효과가 있는 것을 알 수 있었으며 대한치과의 사협회 치과 재료 규격기준에 준하는 경화시간을 갖는 시료는 황산알루미늄은 0.2%이상의 첨가된 것과 황산마그네슘은 첨가량이 2%이상인 것 그리고 인산나트륨의 첨가량이 0%에서 0.6% 범위에 있는 모든 시료였다.

3) 상온압축강도

본 실험에서 사용된 첨가제의 종류 및 함량이 상온 압축강도에 미치는 영향은 Fig. 3, Fig. 4, Fig. 5에서와 같이 황산알루미늄의 첨가에 따라 압축강도가 저하되다가 첨가량 0.3%에서는 오히려 증가하였다. 그리고 인산나트륨의 경우 첨가량이 0.4%까지 증가함에 따라

압축강도의 증가를 나타나지만, 첨가량이 0.6%에서는 압축강도의 감소가 나타났다. 또한 황산알루미늄의 첨가량 증가에 따라 압축강도는 저하되었다.

매물재에 있어서 반응조절제들이 첨가되면 첨가제들이 석고에 부착되어 2수석고의 수화반응을 억제하여 2수석고의 생성이 완전하게 이루어지지 않기 때문에 강도는 저하된다. Fig. 3에서의 황산알루미늄을 3% 첨가시 강도가 오히려 상승한 것은, 본 실험에서 첨가제를 3가지를 복합하여 사용했기 때문에 이것들이 압축강도에 미치는 요인도 복합적으로 작용한 것으로 사료되기 때문에 이들의 반응 생성물을 x-선 회절분석하여 보았다. Fig. 15는 A25, Fig. 16은 A30시편을 x-선 회절분석한 결과로 A25에서는 인산알루미늄계의 결정상이 잘 나타나지 않았으나, A30의 경우 인산알루미늄계의 결정상들로부터의 peak들을 인지할 수 있었다. 일반적으로 내화물 제조시에 인산알루미늄의 반응생성물은 내화재와 결합제 사이의 계면에서 접착층을 형성하여 내화물의 강도를 증가시킨다고 보고⁽³⁷⁾되어 있다. 따라서 0.25%이하의 황산알루미늄 첨가시에는 인산알루미늄계 결정상들이 생성되지 않아 황산알루미늄의 첨가는 석고의 결정생성을 방해하는 인자로 작용하여 강도저하를 초래하는 것으로 보여진다. 그러나 0.3%이상의 황산알루미늄이 첨가되면 내화재와 결합제 사이에 인산알루미늄계의 반응생성물이 개재하여 각 입자의 계면에서 접착층을 형성하기 때문에 첨가제의 강도에 대한 방해 작용에도 불구하고 압축강도가 증대된 것으로 생각된다.

상온압축강도에 미치는 인산나트륨의 영향을 나타낸 Fig. 4에서 인산나트륨의 양이 0%에서 0.2%, 0.4%로 약간 증가함에 따라 강도가 증가하다가 0.6%에서 감소하는 것으로 나타났다. Yamada⁽³⁴⁾, Yamada 등⁽³⁵⁾은 석고의 강도에 미치는 인산염의 영향을 연구한 결과 인산염의 형태에 의존하여 압축강도의 감소가 나타나는 인산염의 농도가 다르다고 보고 하였다. 그들은 인산나트륨의 농도가 0.2%까지 첨가될 때에는 인산염내에 P2O5의 농도증가에 따라 강도가 증가하나 더 많은 인산나트륨의 첨가는 석고의 결정생성을 방해하는 효과를 나타내어 강도가 감소한다고 보고하였다. 그런데 본 실험에서 인산나트륨이 0.4% 첨

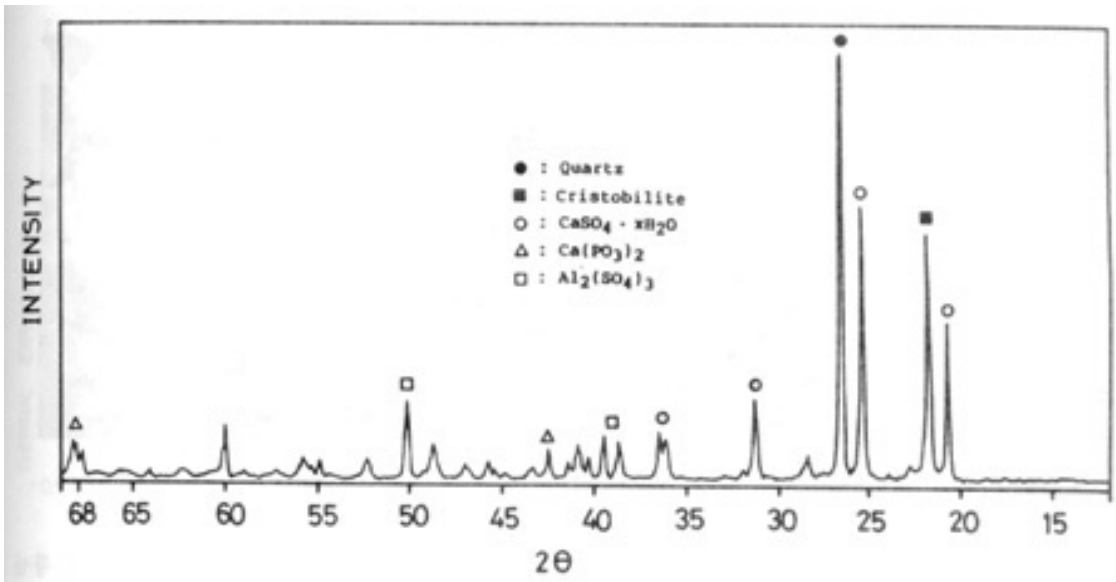


Fig. 15. X-ray diffraction pattern of the specimen A₂₅

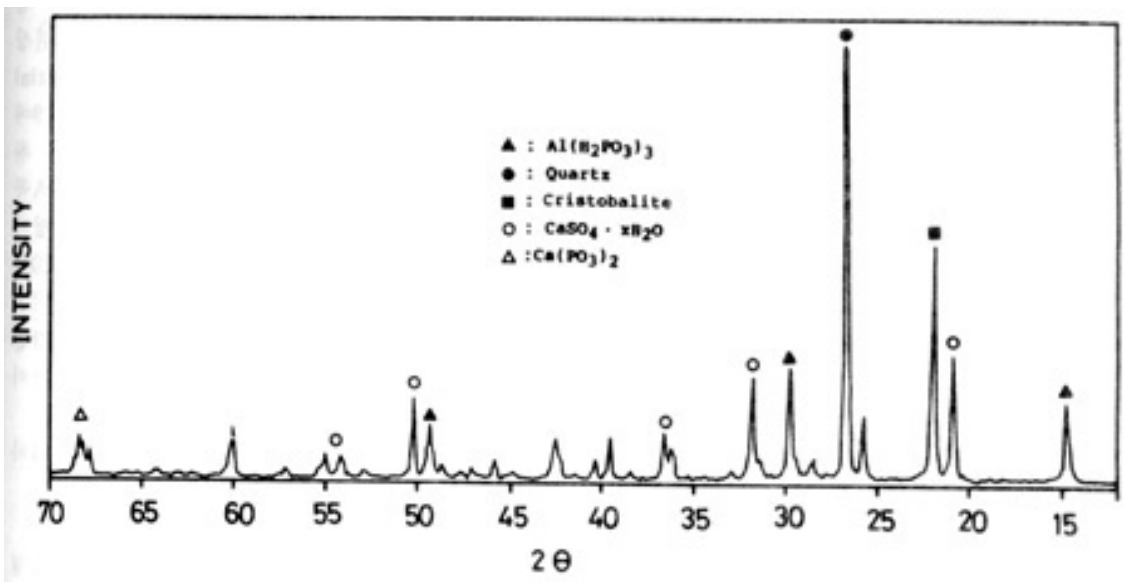
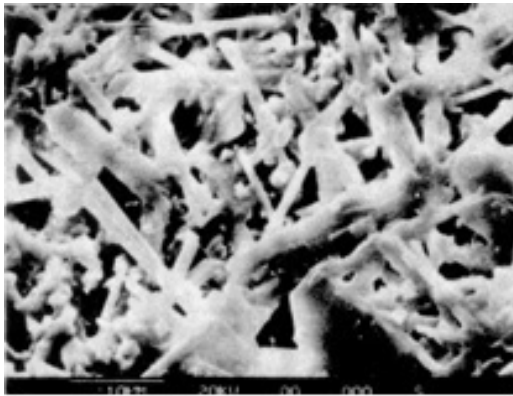


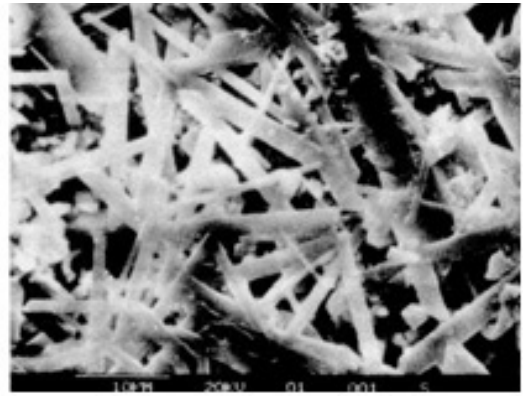
Fig. 16. X-ray diffraction pattern of the specimen A₃₀

가될때까지 강도의 증가가 나타난 것은 본 실험조건에서 경화촉진 역할을 하는 원소인 황산마그네슘 2%와 황산알루미늄이 0.2% 함유되어 있고 또한 경화 지연제인 인산나트륨이 0.2% 및 0.4%로 첨가되어 이서 이

와같은 첨가제들의 복합적인 영향에 의하여 결정 생성 시간이 걸어져 첨가제에 의한 결정생성은 방해되나 결정성장이 많이 일어났기 때문이라 사료된다. Photo. 4는 인산나트륨이 첨가되지 않은 N₀시편과 0.4%의



(a)



(b)

Photo 4. Scanning electron micrographs of the (a) No and (b) N₄ specimens.

인산나트륨이 첨가된 N₄시편의 경화 완료 후의 주사 현미경(SEM) 미세조직이다. 이 미세조직에서 보면 N₀ 시편의 미세조직에서 보다 N₄시편의 미세조직에서 석고결정(침상결정)⁽³⁸⁾이 잘 성장하여 있는 것을 알 수 있다. 이것은 앞에서 언급한 즉 N₄시편에서의 억제된 결정생성과 결정성장으로 이루어지는 경화기구를 간접적으로 증명하고 있다.

4) 열팽창

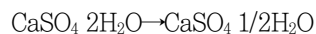
첨가제에 따른 가열팽창 곡선의 결과인 Fig. 9, Fig. 10 및 Fig. 11에서 알 수 있는 것과 같이 본 실험에서 나타난 석고계 매몰재의 가열에 따른 팽창은 약 250℃ 부근의 급격한 팽창과 그 이후의 온도 상승에 따른 수축 및 약 500℃이상의 온도에서 급격한 팽창 및 600℃이상의 온도에서 팽창정체로 나타났다.

일반적으로 석고계 매몰재의 열팽창은 내화재의 팽창과 석고의 수축의 합에 의하여 결정되는데^(17,18), SiO₂의 동소체들의 가열팽창곡선을 보여주는 Fig.17 과 본 실험에서 사용한 석고의 가열 수축을 측정된 Fig.18을 고려하면 250℃부근의 1차 팽창은 본 실험에서 사용한 cristobalite의 열팽창에 의한 것이며 500℃부근의 2차 팽창은 주로 quartz의 팽창에 의한 것이다. 1차와 2차 팽창 이후의 수축 및 정체 현상은 온도 증가에 따른 석고의 수축이 석영 및 cristobalite

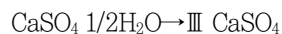
의 팽창보다 크기 때문에 사료된다.

Fig.9에서 Fig.11까지에서 보여졌던 황산알루미늄과 황산마그네슘의 첨가량이 증가할 수록 열팽창량이 감소하는 것과 인산나트륨의 첨가량이 증가함에 따라 열팽창이 증가하는 현상을 고찰하기 위하여 시차열분석(differential thermal analysis : DTA) 한 결과를 Fig. 19에서 Fig. 22까지에 나타내었다. Fig.19는 황산알루미늄이 0.3% 첨가된 시료(A₃₀)의 DTA곡선이며, Fig. 20은 인산나트륨이 0.6% 첨가된 시료(N₆)의 DTA곡선 그리고 Fig.20은 황산마그네슘이 3% 첨가된 시료(M₃)의 DTA곡선이다. 또한 본 실험에서 사용한 석고만을 경화시켜 DTA분석한 결과를 나타낸 것이 Fig.22이다.

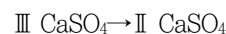
이들 시차 열분석곡선에서 A로 표시된 1차 흡열 peak는



의 반응을 나타내며, B로 표시한 2차 흡열 peak는



의 반응을 나타내고, C로 표시한 발열 peak는



로 전이(transition) 되는 것을 나타내고 있으며⁽³⁹⁾ 각 peak의 면적을 비교하면 탈수 반응의 정도도 추정할 수 있다. 일반적으로 석고매몰재의 가열시 다음식과 같은 반응물이 생성⁽³⁹⁾되어 결정수의 상실과 상

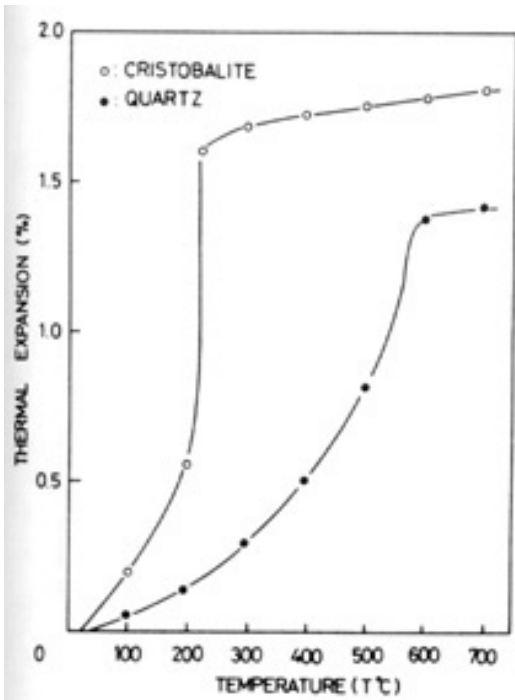


Fig. 17. Thermal expansion of silica

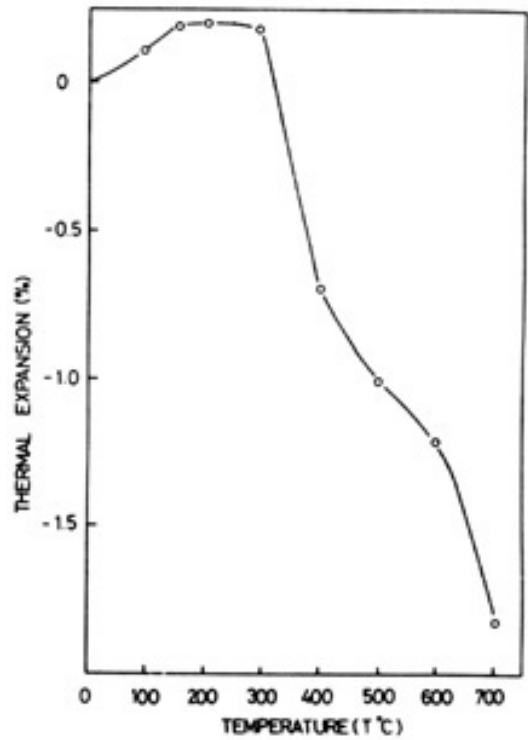


Fig. 18. Thermal expansion of gypsum

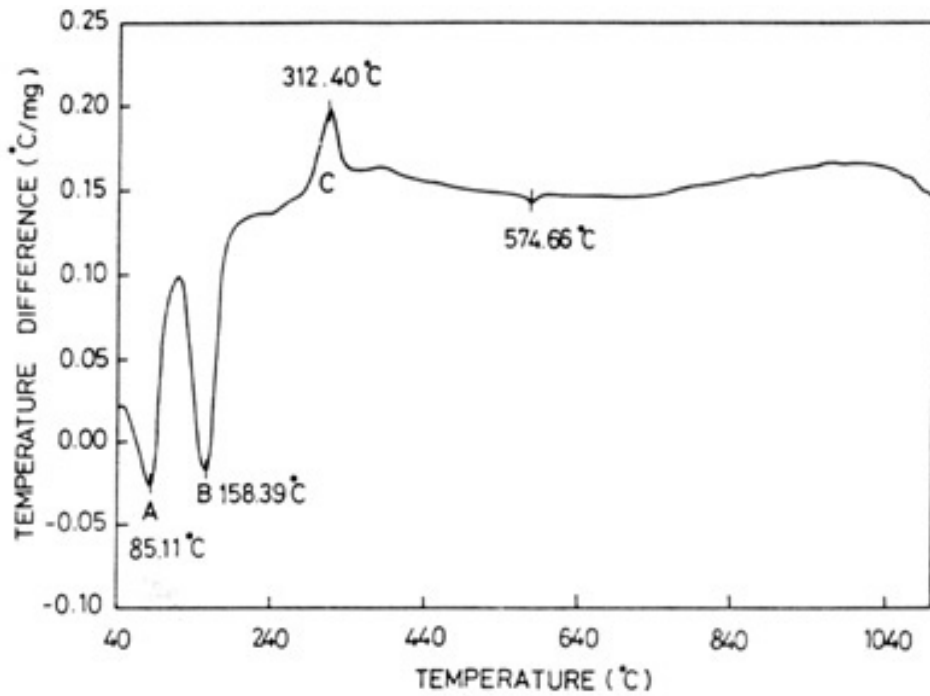


Fig. 19. Differential thermal analysis curve of the specimen A30

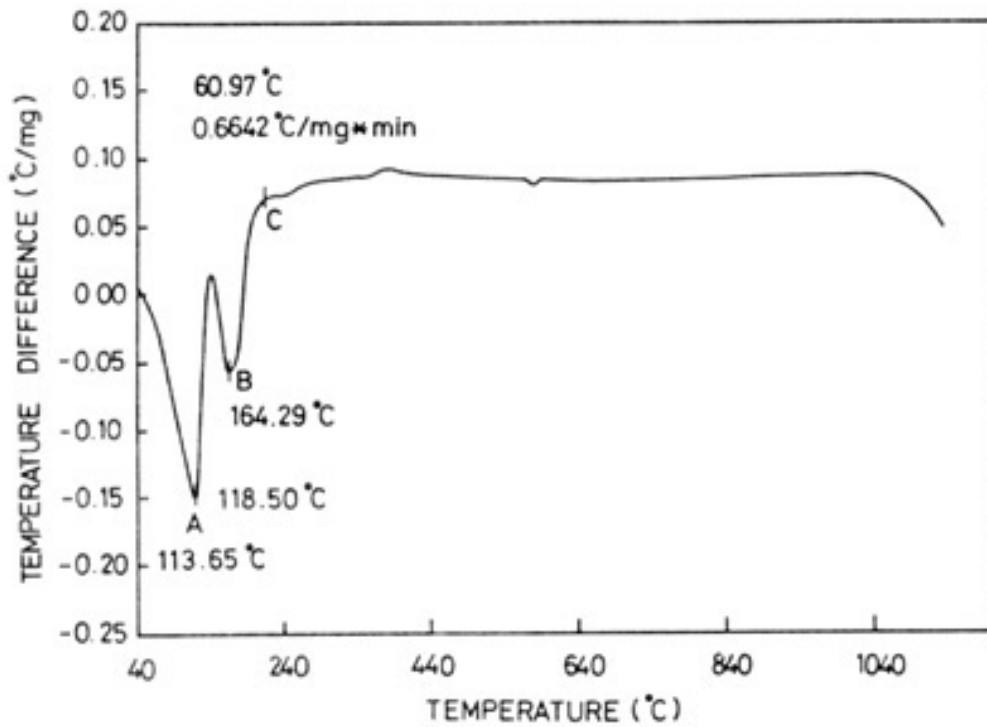


Fig. 20. Differential thermal analysis curve of the specimen N6

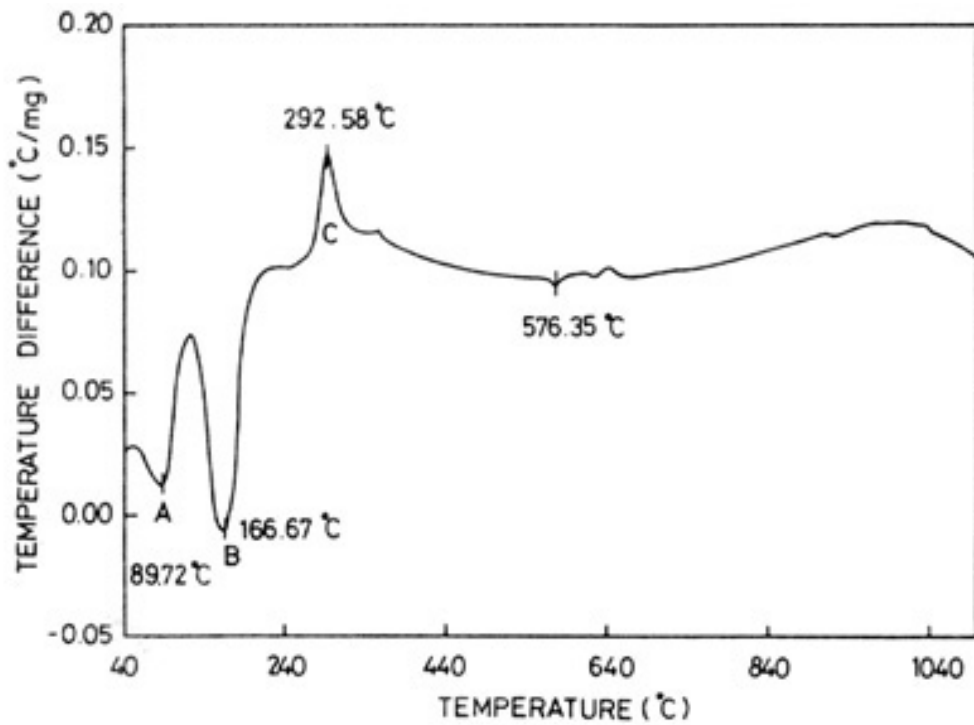


Fig. 21. Differential thermal analysis curve of the specimen M3

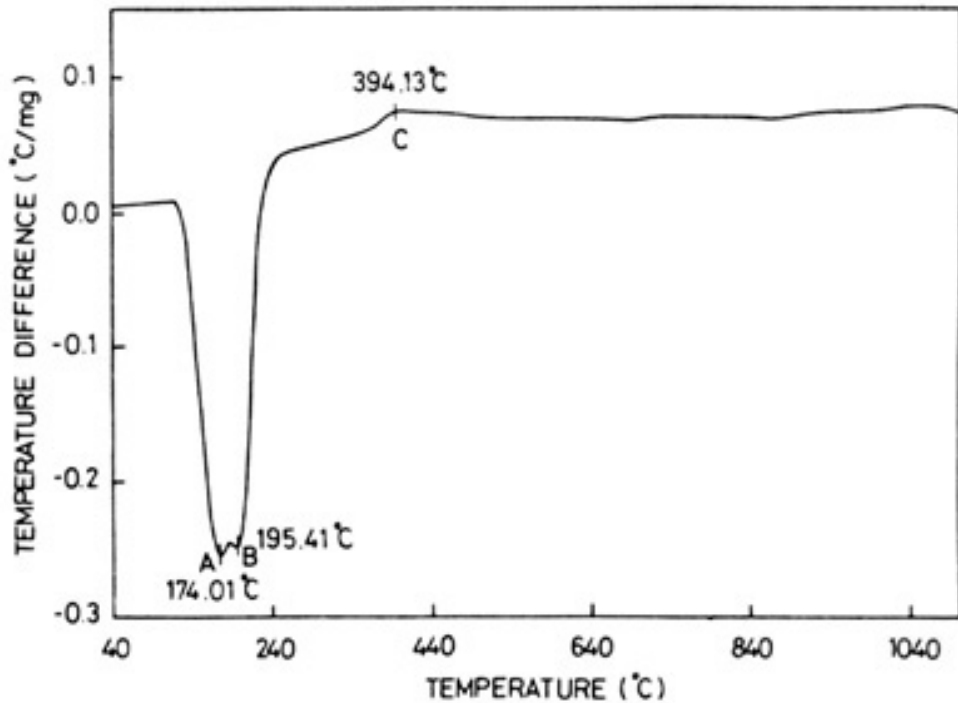


Fig. 22. Differential thermal analysis curve of the gypsum.

(phase)의 전이에 따른 수축이 일어나게 된다.



본 연구의 실험조건과 같이 10°C/min의 속도로 가열했을때 식(1)의 탈수반응은 평형에 가깝게 일어나며 또한 III CaSO₄(교방정계)에서 II CaSO₄(사방정계)로의 전이량도 많아 팽창이 적게된 것으로 추론될 수 있다.

첨가제인 황산알루미늄이 첨가되면 팽창이 저하되는 이유는 Fig. 19와 Fig. 20의 시차열 분석결과로 설명될 수 있다. 황산알루미늄이 0.2% 첨가된 N6시편과 황산알루미늄이 0.3% 첨가된 A30시편의 시차열분석곡선 Fig. 20과 Fig. 19에, III CaSO₄가 II CaSO₄로 전이되는 반응정도인 발열 peak와 탈수량을 나타내는 흡열 peak를 비교하여 보면 황산 알루미늄이 많이 첨가된 시료의 시차열분석곡선 Fig. 19에서 보다 탈수 및 II CaSO₄의 생성이 현저하여 열팽창이 적어짐을 알 수 있었다. 또한 황산마그네슘이 2% 함유된 Fig. 20와

황산마그네슘이 3% 첨가된 Fig. 21의 시차열분석곡선에서 A 및 B의 탈수 peak와 III CaSO₄로의 전이에 따른 발열 peak의 면적을 비교해 보면 황산 마그네슘의 첨가량 증가에 따른 매물재 전체의 열팽창량이 감소하는 것은 황산알루미늄의 경우와 같이 설명될 수 있음을 알 수 있다. 그리고 인산나트륨이 첨가됨에 따라 전체 열팽창량이 증가되는 것은 Fig. 19에서 Fig. 22까지의 시차열분석곡선에서 보여지듯이 인산알루미늄이 첨가되면 탈수반응이 약해지고 또한 III CaSO₄→II CaSO₄의 전이량이 줄어들기 때문이라 생각된다.

2. 결합제의 함량이 매물재의 제성질에 미치는 영향

1) 점조도

결합제인 석고의 함량을 20%, 30% 및 40%로 증가시켰을 때의 점조도는 Fig. 1에서와 같이 큰 차이를 보이지는 않지만 함량이 20%일때가 30%인 경우 보다

는 점조도가 약간 좋지 않았다. 이것은 일정한 첨가제 농도의 조건하에서 결합제의 양이 적으면 상대적으로 미세한 입도를 갖는 내화제의 양이 많아져서 점성 증가에 따른 점조도의 감소가 일어난 것으로 생각된다. 안⁽²⁹⁾의 연구에 의하면 입자가 미세할수록 적정 혼수비의 양은 증가하는데 본 실험에서는 일정 혼수비로써 점조도 실험을 하였으므로 미세한 입자를 갖는 분말이 많이 존재하면 유동할 수 있는 물의 양이 상대적으로 적어져 매몰재의 슬러리의 점성이 증가한 것으로 믿어진다.

2) 경화시간

Fig. 2의 석고의 함량에 따른 경화시간의 변화를 보면 대체적으로 석고 함량이 20%일때와 30%일때 경화시간은 거의 비슷하나 석고의 양이 40%일때에 경화시간이 약간 증가하는 경향이 보여진다. 이것은 본 실험에서 사용한 B형 반수석고 자체 경화시간이 25-35분 정도인 점을 감안하면 석고의 양이 증가할 수록 석고의 경화에 소요되는 시간이 증가하기 때문인 것으로 생각된다.

3) 상온압축강도

Fig. 6에서 상온압축강도는 석고의 함량이 증가함에 따라 증가하였다. concrete의 이론적 압축강도를 나타낸 Bache⁽⁴⁰⁾의 식은 다음과 같다.

$$P = \tau_0(H/D) K \quad \text{식(2)}$$

여기에서 P : 압축 강도

τ_0 : 기재의 항복강도

K : 형상 인자

H : 결합재 필름의 두께

D : 입자의 크기

이와같이 압축강도는 결합재 필름의 두께에 비례하여 증가됨을 알 수 있다. 따라서 석고의 양이 많아지면 기재를 둘러싸는 결합재 막의 두께가 많아져 식(2)에서와 같이 압축 강도가 증가하는 것으로 생각된다.

4) 열팽창

Fig. 12에서 석고의 함량이 증가하면 팽창이 감소하였는데 이것은 Fig. 18에서 보여지는 것과 같이 석고

자체가 온도 상승에 따라 큰 수축을 나타내기 때문에 매몰재에 석고량이 증가되면 당연히 매몰재의 열팽창은 감소할 것이다.

3. cristobalite의 함량이 매몰재의 제성질에 미치는 영향

1) 점조도 및 경화시간

Fig. 1과 Fig. 2에서는 첨가제의 양과 결합제의 양을 일정하게하고 석영과 cristobalite의 상대적인 함량을 변화 시켰을 때 점조도 및 경화시간에 어떠한 영향도 주지 않음을 알 수 있었다. 이것은 실리카계 입자인 석영과 cristobalite는 경화 반응에 참여하지 않는 성분이기 때문이다.

2) 압축강도

Fig. 7에서 보면 cristobalite의 양에 따른 압축강도의 영향은 없는 것으로 나타났는데 이것은 압축강도의 이론식 식(2)에서 cristobalite의 양 변화는 단지 기재의 항복강도(yield stress)항의 변화만 가져온다. 그러나 식(2)에서 결합재 필름의 두께 또는 입자의 크기에 비하여 항복강도의 항이 전체 압축강도에 미치는 역할이 매우 적기 때문에 cristobalite의 양에 따른 압축강도의 변화가 거의 없다고 생각된다.

3) 열팽창

cristobalite 함량에 따른 열팽창은 Fig. 17에서 보여지는 cristobalite의 팽창에서 알 수 있는 것과 같이 cristobalite는 1차 팽창의 원인이다. 또한 2차 팽창량이 cristobalite의 함량이 증가함에 따라 감소하는 이유는 2차 팽창을 일으키는 주된 요인은 Fig. 17에서와 같이 석영이므로 cristobalite의 양이 증가하면 상대적으로 석영의 양이 상대적으로 감소되기 때문일 것으로 사료된다.

4. 혼수비가 매몰재의 제성질에 미치는 영향

1) 점조도, 경화시간 및 상온압축강도

내화제의 종류 및 함량, 결합제의 양 및 첨가제의 종

류 및 함량을 일정하게 고정시키고 혼수비만을 0.34-0.40까지 변화시켜 점조도 및 경화시간의 결과를 나타낸 Fig. 1과 Fig. 2에서 혼수비가 감소할때 점조도는 별로 큰 변화를 보이지 않으나, 경화시간은 감소하며 압축강도는 증가하는 것으로 나타났다. 이것은 이와같은 조성범위에서 물의 양이 적어지면 적어질 수록 단위부피당 석고결정수가 늘어나 2수석고의 뒤엎힘(meshing)이 심해지고 공극율도 감소하기 때문에 강도는 증가되나 경화시간은 단축된다⁽³⁸⁾고 생각된다. 본 실험조건에서는 혼수비 0.34-0.40까지는 물의 양에 따른 점조도의 차이는 없었는데 물의 양이 많은 0.4 혼수비의 경우 점조도시험 측정시 잉여수분은 배출되어 나왔기 때문이라 생각된다. 대한치과의사협회 치과재료 규격⁽³²⁾ No. 13에 준하는 강도가 얻어지는 혼수비는 0.34였다.

2) 열팽창

Fig. 14에서 혼수비가 증가하면 열팽창은 감소하였는데 이는 혼수비가 증가하면 경화후 공극율이 증가하여 가열시 열팽창량이 감소되는 것으로 생각된다. 또한 Fig. 14에서 LB조성의 매물재가 대한치과의사협회 치과재료 규격⁽³²⁾의 No. 13 type I 매물재의 열팽창율은 만족하였다.

V. 결론

국산원료를 사용한 치과용 석고계 매물재에서 석영과 cristobalite의 배합비, 결합제의 함량, 혼수비 및 첨가제의 종류 및 함량이 매물재의 점조도 및 경화시간, 압축강도, 열팽창에 미치는 영향을 조사하기 위하여 점조도시험, vicat침시험, 압축강도 시험, 열팽창 시험, x-선 회절시험 및 DTA 열분석시험을 통하여 얻어진 결과 중에서 대한치과의사협회 규격 No. 13호 type I형 매물재로서 실용 가능한 것은 혼수비 0.34조건에서 30% 석고-0.2% 황산알미늄-2% 황산마그네슘-0.6% 인산소다-cristobalite 조성의 매물재였으며 본 실험에서 얻어진 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 매물재 슬러리의 점조도는 황산알미늄의 첨가량

이 증가할 수록 인산나트륨의 첨가량이 감소할 수록 감소하였으며, 황산마그네슘 첨가시 첨가량 2%까지는 증가 하나, 3%의 첨가량에서는 감소하였고, 석고의 함량, 내화재중의 cristobalite의 함량 및 혼수비의 변화에 대한 점조도의 차이는 크지 않았다.

2. 황산알미늄과 황산마그네슘 경화 촉진제로 작용했으나, 인산알미늄은 경화 지연제로 작용하였다. 또한 경화시간은 혼수비가 증가할 수록, 석고의 함량이 증가할 수록 증가 하였으나, 내화재의 영향은 미미했고 혼수비가 0.34일때의 실험 조건에서 경화시간은 약 14분 이었다.

3. 압축강도는 황산알미늄이 0.25%까지는 감소하나 0.3%에서는 증가 하였고, 인산 알미늄은 첨가량이 0.4%까지는 강도가 증가 하였으나, 0.6%에서는 감소하였다. 황산 마그네슘의 함량이 감소할수록, 혼수비가 증가할수록, 석고의 양이 감소할 수록 압축강도는 감소하였으며, 내화재의 영향은 인지되지 않았으며 혼수비가 0.34일때의 실험조건에서 압축강도는 34kg/cm² 정도였다.

4. 온도상승에 따른 열팽창은 250℃ 부근에서의 1차 팽창과 그후의 정체 또는 수축 현상을 보이다가 약 500℃ 부근 부터 2차 팽창이 나타났으며, 팽창량은 황산마그네슘과 황산알미늄, 석고의 함량 및 혼수비가 증가할 수록 감소하였으며 인산나트륨과 cristobalite의 함량이 증가할 수록 증가하였고 혼수비 0.34의 실험조건하에서 전체 팽창량은 1.2%였다.

Reference

1. 東節男, 山賀禮 : 最新齒科材料學. 學建書院. 154-156, 1983.
2. 野口八九重 : 埋沒材について. 齒界展望., 38 : 209-216, 1971.
3. 李鍾南 : 特殊鑄造工學. 普成文化社. 78-83, 1986.
4. Schnell, R.J. : An evaluation of phosphate bonded investments used with a high fusing gold alloy. J. Pros. Dent., 13 : 324-336, 1963.
5. Mabie Jr., C.P. : Petrographic study of the

- refractory performance of high-fusing dental alloy investments : I. High-Fired, Phosphate-bonded investments. *J. Dent. Res.*, 13 : 96-110, 1973.
6. Fortunato, J. and Santos, F. : Delayed hygroscopic expansion of gypsum products. *J. Pros. Dent.*, 52 : 366-370, 1984.
 7. Takahashi, J., Okazaki, M., Kimura, H., Haeuchi, Y. and Kubo, F. : Effect of the porosity of the filler aggregates on the setting expansion of investment material. *J. Dent. Res.*, 67 : 1278-1283, 1988.
 8. Earnshaw, R. : Casting ring liners and investment expansion. *J. Dent. Res.*, 67 : 1366-1370, 1988.
 9. Mahler, D.B. and Ady, A.B. : The influence of various factors on the effective setting expansion of casting investment. *J. Pros. Dent.*, 13 : 365-373, 1963.
 10. Kono, A., Kobori, K. and Fusayama, T. : Dimensional changes of a cristobalite investment by heating, cooling and reheating. *Bull. Tokyo Med. Dent. Univ.*, 15 : 259-267, 1968.
 11. Kasai, J., Shimoda, M., Tadokoro, T. and Nakahara, M. : Mechanism of the hydration of slouble anhydrite gypsum. *Gypsum & Lime*, 48 : 168-173, 1960.
 12. Scheu, C.H. : A new precision casting technic. *J. Am. Dent. Assoc.*, 19 : 630-633, 1932.
 13. Mahler, D.B. and Ady, A.B. : The effect of the water bath in hygroscopic casting techniques. *J. Pros. Dent.*, 15 : 1115-1121, 1960.
 14. Mahler, D.B. and Ady, A.B. : An explanation for the hygroscopic setting expansion of dental gypsum products. *J. Dent. Res.*, 39 : 578-589, 1960.
 15. Wilson, H.F. : Setting and hygroscopic expansion of investments. *Brit. Dent. J.*, 129 : 22-26, 1970.
 16. Mahler, D.B. and Asgarzadeh, K. : The volumetric contraction of dental gypsum materials on setting. *J. Dent. Res.*, 32 : 354-361, 1953.
 17. Mori, T. : Thermal behavior of the gypsum binder in dental casting investments. *J. Dent. Res.*, 65 : 877-884, 1986.
 18. Earnshaw, R. : The effects of additives on the thermal behaviour of gypsum-bonded casting investments. Part I. *Aust. Dent. J.*, 20 : 27-31, 1975.
 19. Jones, D.W. : Thermal behavior of silica and its application to dental investments. *Brit. Dent. J.*, 122 : 91-97, 1967.
 20. Tasaki, Y. : Thermal behavior of gypsum bonded investment. *Shika Rikogaku Zasshi*, 20 : 63-68, 1979.
 21. Watanabe, M. : Study on phosphate bonded investments. Part II. Dimensional and crystal changes of base and binder materials on heating and cooling. *口病誌* 36 : 147-156, 1969.
 22. Mori, T. and Yamane, M. : Fractography of cast gypsum. *Aust. Dent. J.*, 23 : 30-38, 1982.
 23. Schneider, R.L. and Taylor, T.D. : Compressive strength and surface hardness of type IV die stone when mixed with water substitutes. *J. Pros. Dent.*, 52 : 510-514, 1984.
 24. Zakaria, M.R., Johnston, W.M., Reisbick, M.H. and Campagni, W.V. : The effects of a liquid dispersing agent and a microstalline additive on the physical properties of type IV gypsum. *J. Pros. Dent.*, 60 : 630-637, 1988.
 25. Earnshaw, R. : The compressive strength of gypsum-bonded investments at high temperature. *Aust. Dent. J.*, 14 : 264-268, 1969.
 26. Teteruck, W.R. and Mumford, G. : The fit of certain dental casting alloys using different investing materials and techniques. *J. Pros. Dent.*, 16 : 910-916, 1966.
 27. 金哲偉 : 齒科用埋沒材の微粒度測定. *대한치과기재학*

- 회지, 3 : 13-15, 1968.
28. 이종남, 이희관 : 정밀주조용 매몰재에 관한 연구(매몰재중의 점결제와 수분의 영향). The report of Naional Indust. Res. Inst., 18 : 1-5, 1968.
29. 안지홍 : 고온정밀주조용 인산염계 매몰재에 관한 연구. 고려대학교 대학원 금속공학과 석사학위논문, 1985.
30. 鄭 淸, 金哲偉 : 齒科用 磷酸鹽 埋沒材의 特性에 關한 研究. 대한치과 기재학회지., 11 : 21-43, 1984.
31. Fuji, S., Hirota, M. and Seki, K. : Quantitative analysis of gypsum by DTA. Gypsum & Lime., 86 : 23-28, 1967.
32. 치과기재구경 : 대한치과의사협회규격(치과용 금합금 주조용 매몰재. No. 13.
33. Ridge, M.J. and Boell, G.R. : Effect of some additives on the water requirements of calcined gypsum. J. Appl. Chem., 12 : 521-526, 1962.
34. Yamada, T. : Retarders and accelerater on setting of calclum Sulfate Hymehydrate. Gupsum & Lime., 91 : 225-260, 1967.
35. Yamada, T., Ito, K. and Tamai, T. : Notes on the effects of the Phosphates to the setting of Calcined Plaster. Gupsum & Lime, 102 : 251-255, 1969.
36. Jarris, R.G. and Earnshaw, R. : The effect of alginate impressions on the surface of cast gypsum(II. The role of sodium sulphate in incompatibility). Aust. Dent. J., 26 : 12-17, 1981.
37. Tsubaki, T. and Tanaka, M. : Effect of phosphoric acid and phosphate additives on the strength and other properties of heatinsulators in the vermiculite-bonded clay system. Yogyo-Kyokai-Shi., 80 : 105-113, 1972.
38. Phillips : Science of dental materials. Casting Investment Materials. Saunders. 71-90, 1982.
39. 橋語源藏 : 熱分折のせつころへの應用. Gypsum & Lime., 122 : 20-32, 1973.
40. Bache, H.H. : Model for strength of bittle materials built up of particles joined at points of contact. J. Am. Cerm. Soc., 53 : 654-658, 1970.

=Abstract=

STUDY ON THE PROPERTIES OF GYPSUM—BONDED DENTAL INVESTMENTS

Kyoung-Sun Kim, Yi-Hyung Woo, Boo-Byung Choi

Department of Prosthodontics, College of Dentistry, Kyung Hee University

The properties of a investment material can be described by the consistency at the slurry state, the setting time, the compressive strength and the thermal expansion during the casting. In this study the effect of the production parameters which are included the ratio of quartz and cristobalite, the content of binder, the water powder ratio and the content and concentration of additives on the properties of the gypsum-bonded investments has been investigated with help of the consistency test, the vicat needle test, the compressive strength test, the thermal expansion test, x-ray diffraction and DTA thermal differential test. The experimental results showed that the constitution of a investment with W/P ratio of 0.34, 30% of gypsum, 0.8% aluminium sulfate, 2% magnesium sulfate, 0.6% sodium phosphate was adapted for the properties of the KDA Spec. No. 13 type I investment. The important experimental results are summarized as follows.

1. The consistency of the investment decreased with increasing amount of aluminium sulfate and decreasing amount of sodium phosphate. An addition of magnesium sulfate up to 2% an increase of the consistency was shown. But 3% magnesium sulfate in investment showed a decrease of consistency. The consistency did not vary significantly with a variation of the content of gypsum and cristobalite and the W/P ratio.
2. Aluminium sulfata and the magnesium sulfate promoted the hardening and the aluminium phoshpate delayed the hardening. The setting time increased with amount of gypsum. The effect of the matrix on the setting time was insignificant. With the W/P ratio of 0.34 the setting time was 14 min.
3. The compressive strength decreased with the amount of aluminium sulfate up to 0.25% and increased with the amount of aluminium sulfate greater than 3%. The compressive strength decreased as decreasing the amount of magnesium sulfate and gypsum and as increasing the W/P ratio. The effect fo the refractory on the compressive strength was also not significant. With the W/P ratio of 0.34 the compressive strength was 34 Kg/mm².

4. The 1st thermal expansion was found at the temperature near 250°C and the steady state or the contraction stage was found at the temperature between 250°C and 500°C. After this stage the 2nd thermal expansion took place at the temperature near 500°C. The amount of thermal expansion increased with decreasing the content of magnesium sulfate, aluminium sulfate and gypsum and the W/P ratio. And the amount of thermal expansion increased as the content of sodium phosphate ad cristobalite. With the W/P ratio of 0.34 the amount of total expansion was 1.2%.