

論 文

고온정밀주조용 인산염계 매몰재에 관한연구(II)

- 매몰재의 특성에 미치는 MgO의 영향 -

선우 정호\* 이 종 남\*\*

Study on Phosphate Investment for High Temperature Precision Castings(II)

- The Effect of MgO on the characteristics of the investment -

Jung-Ho, SunWoo\* Jong-Nam, Lee\*\*

ABSTRACT

In order to investigate the effect of magnesia clinker on the characteristics of the investments, temperature change during setting, setting time, compressive strength and thermal expansion of the investments were measured, and x-ray analyses were also performed. The investments were prepared in accordance with variation of the content and the particle size of magnesia clinker respectively.

From this experiment, the results were summarized as follows;

- 1. Temperature of the investments during setting rapidly increased with increase of MgO contents and decrease of the particle size of magnesia clinker.
2. Setting time decreased with increase of MgO contents and decrease of the particle size of magnesia clinker.
3. Compressive strength increased with increase of MgO contents and decrease of the particle size of magnesia clinker.
4. Thermal expansion decreased with increase of MgO contents and decrease of the particle size of magnesia clinker.

From the above results, the investment which contains 8% of MgO (270-325mesh) could be recommended for phosphate investment castings.

I. 서 론

종래 정밀주조시에는 매몰재로서 석고를 결합재로 한 석고계 매몰재를 많이 사용해 왔는데 석고는 de-waxing 후 잔존하는 유리탄소와 700℃부근에서 반응하여 CaS를 생성시키며 다시 CaS와 석고가 반응

하여 SO2를 발생시키면서 열분해된다.(1)(2) 이와 같은 열분해에 의해 생성된 황화물들은 주물의 변색은 물론 물리적, 화학적 성질에 나쁜 영향을 미치므로 석고계 매몰재는 고온점금속의 주조시에는 부적합하다.

따라서 고온점금속의 주조에는 보다 내열성이 우수한 Etyl Silicate(3), Colloidal Silica(3)(4) 및 인산염을 결합재로하는(5)(6)(7) 매몰재가 사용되고

\* 고려대학교 공과대학원
\*\* 고려대학교 공과대학 금속과 교수

있는데 Ethyl Silicate 법은 sol의 보존에 문제점이<sup>(4)</sup> 있으며 Colloidal Silica 법은 왁스 패턴과 친화력이 나빠서 기포가 생기기 쉬운 결점이<sup>(8)</sup> 있다.

인산염계 매물재는 결합재로 수용성 제 1 인산염과 금속산화물의 상온경화반응을 이용한 것인데 인산염계 매물재에 대해 발표된 연구사례는 다음과 같다.

즉 宗近<sup>(9)</sup>은 복합인산염과 산화아연 클린커를 결합재로 하여 열팽창에 대해 조사하였고 福持<sup>(2)</sup>는 여러종류의 인산염과 마그네시아 클린커를 결합재로 하여 열팽창과 압축강도에 관하여 연구한 바 있으며 제 1 인산마그네슘과 마그네시아 클린커를 결합재로 한 매물재의 열팽창과 압축강도에 대한 연구도 渡近<sup>(8)(10)(11)</sup>에 의해 발표된 바 있다. 이와같이 인산염과 금속산화물을 여러가지로 변화시켜 인산염계 매물재의 특성을 조사해 왔으나 인산염중 사용이 간편한 제 1 인산암모늄과 마그네시아 클린커를 결합재로 사용한 매물재에 대한 연구가 현재 진행되어 매물재로서의 적합성 여부를 연구<sup>(12)</sup> 하였거나 매물재의 가열반응에 대한 연구도 발표된<sup>(13)(14)</sup> 바 있다.

이와 함께 제 1 인산암모늄과 마그네시아 클린커를 결합재로 한 매물재에 대한 연구사례<sup>(15)(16)(17)</sup>는 다수가 발표되어 있으나 이들의 연구에서는 마그네시아 클린커가 매물재의 특성에 미치는 영향에 관하여 체계적으로 밝힌 사례는 거의 없다.

따라서 본 연구에서는 사용재료를 국산인조규사와 마그네시아 클린커 및 수용성 제 1 인산암모늄을 사용하여 매물재의 제 특성에 미치는 마그네시아 클린커의 배합량과 입도의 영향을 체계적으로 조사검토함과 아울러 전량을 수입에 의존하고있는 고온정밀주조용 인산염계 매물재의 국산화를 위한 기초자료를 제공하고자 하였다.

## II. 실험방법

### II-1 사용재료

#### II-1-1 기재

본 실험에서 사용한 기재로는 대천산 인조규사로 규사는 Ball Mill로 분쇄한 후 체질하여 Table 1에 나타낸 바와 같은 입도분포로 혼합하여 사용하였다. 본 실험에서 사용한 인조규사의 화학조성을 Table

2에 나타냈다.

Table. 1. Particle size distribution of artificial silica sand.

Size(mesh)	70	100	140	200	270	325	Pan
Content(%)	5	15	10	10	30	25	5

Table. 2. Chemical compositions of mono ammonium phosphate.

Composition	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Others
Content (%)	99.46	0.18	0.02	0.34

### II-1-2 결합재

#### i) 인산염

시약용 1급의 제 1 인산암모늄(NH<sub>4</sub> H<sub>2</sub> PO<sub>4</sub>)을 Ball Mill로 분쇄한 후 체질하여 200~270 mesh를 사용하였으며 이의 화학조성은 Table 3과 같다.

Table. 3. Chemical compositions of mono ammonium phosphate.

Composition	Content (%)
NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	99.5
Chloride	0.005
Sulfate	0.02
Heavy Metals	0.003
Iron	0.003
Alkali Salts	0.4
Arsenic	0.005

#### ii) 마그네시아 클린커

본 실험에서 사용한 마그네시아 클린커는 Table 4에 나타낸 바와 같은 순도 93.5% MgO의 국산마그네시아 클린커로 이 역시 Ball Mill로 분쇄한 후 체질하여 140~200mesh, 200~270mesh, 270~325mesh, 및 325~400mesh의 입도로 분류하였다.

Table. 4. Chemical compositions of magnesia clinker.

Composition	Mgo	CaO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ig-loss
Content(%)	93.5	2.20	2.60	0.70	0.80	0.20

II-2 매몰재의 제조

인산염계 매몰재의 제 특성에 미치는 마그네시아 클린커의 영향을 조사하기 위하여 마그네시아 클린커의 배합량과 입도를 변화시켜 매몰재를 제조하였다. 마그네시아 클린커의 배합량을 변화시킨 경우에는 클린커의 입도를 270~325mesh로 고정시키고 기재와 결합재의 배합비를 Table 5와 같이 변화시켰다. 또한 마그네시아 클린커의 입도를 달리 한 경우에는 인산암모늄을 12%로, 마그네시아 클린커를 8%로 일정하게 첨가시켰으며 입도는 140~200mesh, 200~270mesh, 270~325mesh, 및 325~400mesh의 4가지로 변화시켰다.

매몰재를 제조하기 위한 분말의 혼련은 V-mixer에서 혼련하였으며 시편제작시의 슬러리 혼합 (Slurry mixing)은 Vacuum mixer로 1분간 혼련하였다. 이때의 혼수비는 0.2로 일정하게 하였다.

Table.5. Classification of investments based on the composition of artificial silica sand, ammonium phosphate and magnesia clinker. (wt.%)

Composition	SiO <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	MgO
Content	84	12	4
	80	12	8
	76	12	12
	72	12	16

II-3 매몰재의 시험

II-3-1 경화중의 온도 변화 측정

마그네시아 클린커의 배합량과 입도가 다른 60g의 매몰재를 슬러리 혼합하여 25°C의 항온조내에서 내경 30φ×30mm의 동 die (copper die)에 주입하고 die의 중심에 Cu-Constantan 열전대를 매몰시켜 시간의 경과에 따른 온도변화를 recorder에 기록시켰다.

II-3-2 경화시간 측정

매몰재의 경화시간에 미치는 마그네시아 클린커의 영향을 살펴보기 위하여 마그네시아 클린커의 배합량과 입도를 각각 변화시킨 매몰재를 슬러리 혼합하여

내경 10φ×20mm의 동에 주입하고 Durometer (A-type)<sup>(18)(19)(20)</sup>를 사용하여 25°C의 항온조내에서 시간경과에 따른 경도를 측정하여 혼련이 완료된 시각부터 경도값이 90이 되는 시각까지를 경화시간으로 하였다.

II-3-3 상온압축강도 시험

마그네시아 클린커의 배합량과 입도가 각기 다른 매몰재를 슬러리 혼합하여 내경 10φ×20mm의 동에 주입하여 경화시킨 시편을 압축강도 시험기를 사용하여 상온에서 측정하였다.

II-3-4 열팽창 시험

마그네시아 클린커의 배합량과 입도에 따라 10φ×20mm의 크기로 제작된 매몰재시편을 Dilatometer를 사용하여 900°C까지 열팽창률을 측정하였다. 이때 승온속도는 10°C/min로 하였다.

II-3-5 X-ray 측정

마그네시아 클린커의 배합량과 입도에 따른 반응 생성물의 양을 조사하기 위하여 매몰재를 상온에서 경화시킨 후 분쇄하여 X-ray 측정을 하였으며, 매몰재의 가열시 온도변화에 따른 결합재의 반응을 조사하기 위하여 결합재만을 상온에서 경화시킨 것과 200°C, 550°C, 및 650°C에서 소성시킨 것에 대하여 X-ray 측정을 하였다. 이때 Target는 Cu, Filter는 Ni을 사용했다.

II-3-6 전자현미경사진 관찰

접결재(Binder)의 피복상태를 관찰하기 위해 압축강도 시편의 파면을 주사전자현미경으로 관찰하였으며 배율은 850배로 하였다.

III. 결과 및 고찰

III-1 경화중의 온도변화에 미치는 마그네시아 클린커의 영향

마그네시아 클린커의 배합량과 입도에 따른 경화중에 있는 매몰재의 온도변화를 조사한 결과를 Fig 1과 Fig 2에 나타낸 바와 같다. 이 결과에서 보는 바와같이 마그네시아 클린커의 배합량이 4%, 8%, 12% 및 16%로 증가될수록 매몰재의 온도는 34°C, 47°C, 77°C 및 90°C로 증가하였으며, 입도가 200mesh,

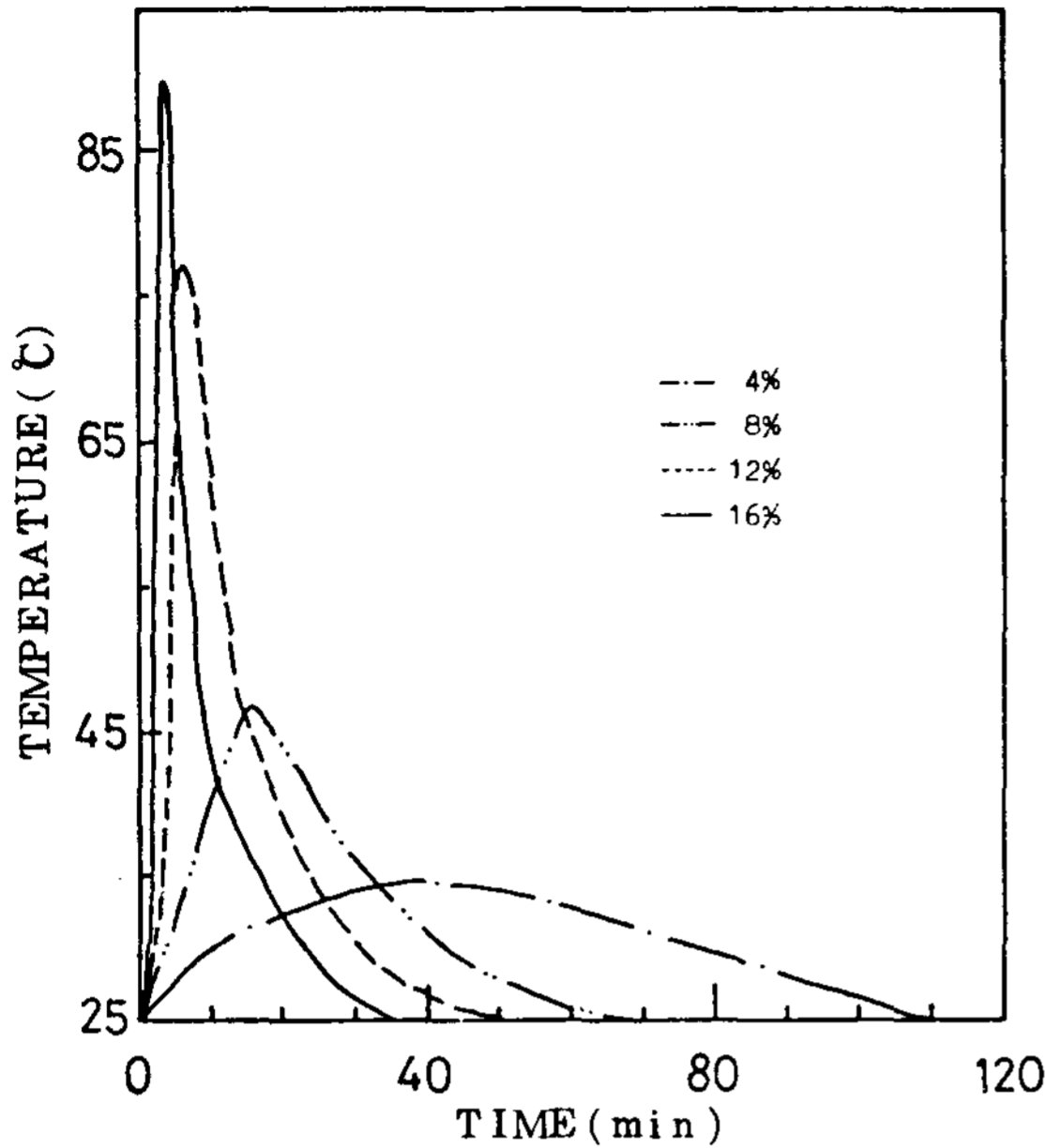


Fig. 1. Temperature change of the investments during setting with contents of magnesia clinker.

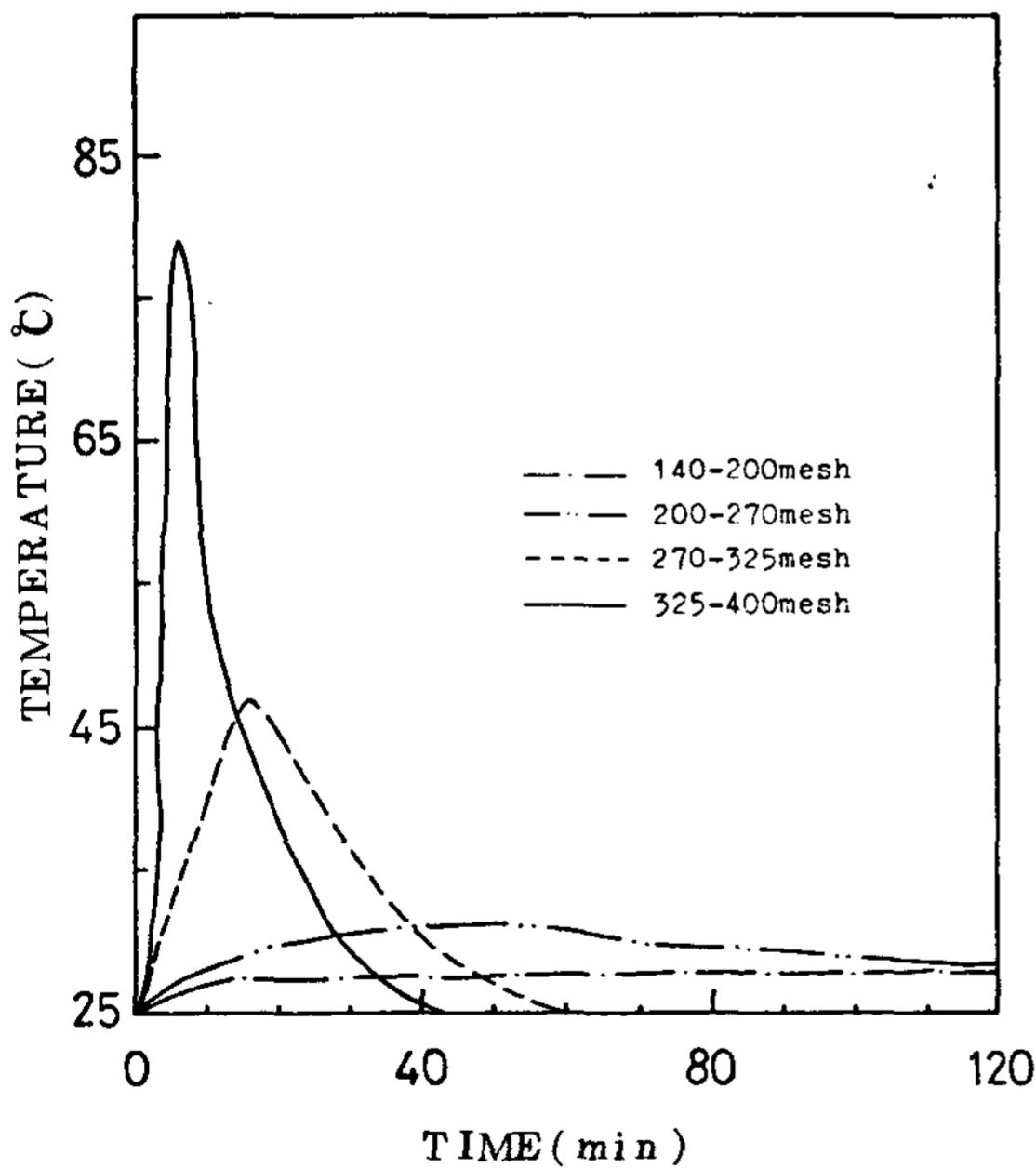
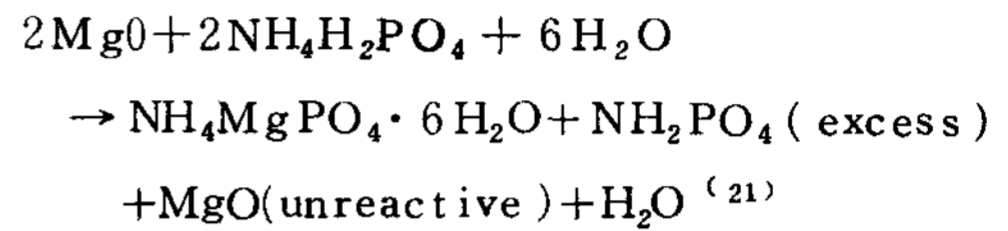


Fig. 2. Temperature change of the investments during setting with particle size of magnesia clinker.

270mesh, 325mesh 및 400 mesh의 순으로 미세해질수록 온도는 27°C, 31°C, 47°C, 및 79°C로 상승되었다. 또한 최고온도에 도달하는 시간이 마그네시아 클

린커의 배합량이 증가될수록, 입도가 미세해질수록 단축되었음을 알 수 있었다.

이와같은 현상은 인산염계 매몰재의 경화반응이 마그네시아 클린커의 주성분인 MgO와 제 1인산암모늄이 매몰재가 슬러리상태로 될 수 있는 한정된 수분만 첨가되었을 시에 다음과 같은 반응이 이루어지는데 이 반응의 상온에서의



엔탈피 변화는  $-38.36 \text{ Kcal/mol}$ 로서 발열반응이기 때문에 경화중에 매몰재의 온도가 상승되고 마그네시아 클린커의 배합량이 증가되거나 입도가 미세해지면 인산염과 반응할 수 있는 MgO의 반응면적이 증가되어 반응이 촉진되므로 온도상승이 커지게 된다고 생각된다.

이상으로부터 마그네시아 클린커의 배합량이 증가되거나 입도가 아주 미세해지면 경화시의 온도상승이 높아짐을 알 수 있었는데 이러한 사실은 마그네시아 클린커의 배합량이 많다거나 동일한 배합량일지라도 입도가 매우 미세한 경우 매몰재의 경화시 온도가 높아지므로 정밀주조용 매몰재로 사용하기에 부적당함을 유추할 수가 있었다. 정밀주조시에 사용되는 wax pattern의 작업온도가 통상 60°C정도임을 감안할 때 Fig 1과 Fig 2에서 보는 바와 같이 마그네시아 클린커의 배합량이 12%이상을 초과하거나 마그네시아 클린커의 배합량이 8%밖에 안되도 입도가 400 mesh 정도로 매우 미세하면 경화시 온도의 상승이 높아 정밀주조용 매몰재로서 바람직하지 못함을 알 수 있었다.

III-2 경화시간에 미치는 마그네시아 클린커의 영향  
매몰재의 경화시간에 미치는 마그네시아 클린커의 배합량과 입도의 영향을 살펴보기 위하여 마그네시아 클린커의 배합량과 입도를 각각 변화시킨 매몰재를 슬러리혼합한 후에  $10 \phi \times 20 \text{ mm}$ 의 주형 주입하고 25°C의 항온조 내에서 Durometer(A-type)<sup>(20)</sup>를 사용하여 시간에 따라 측정된 경도값의 변화를 Fig 3과 Fig 4에 나타냈다. 그림에 의하면 마그네시아 클린커의 배합량이 증가하거나 입도가 미세해질수록 경도

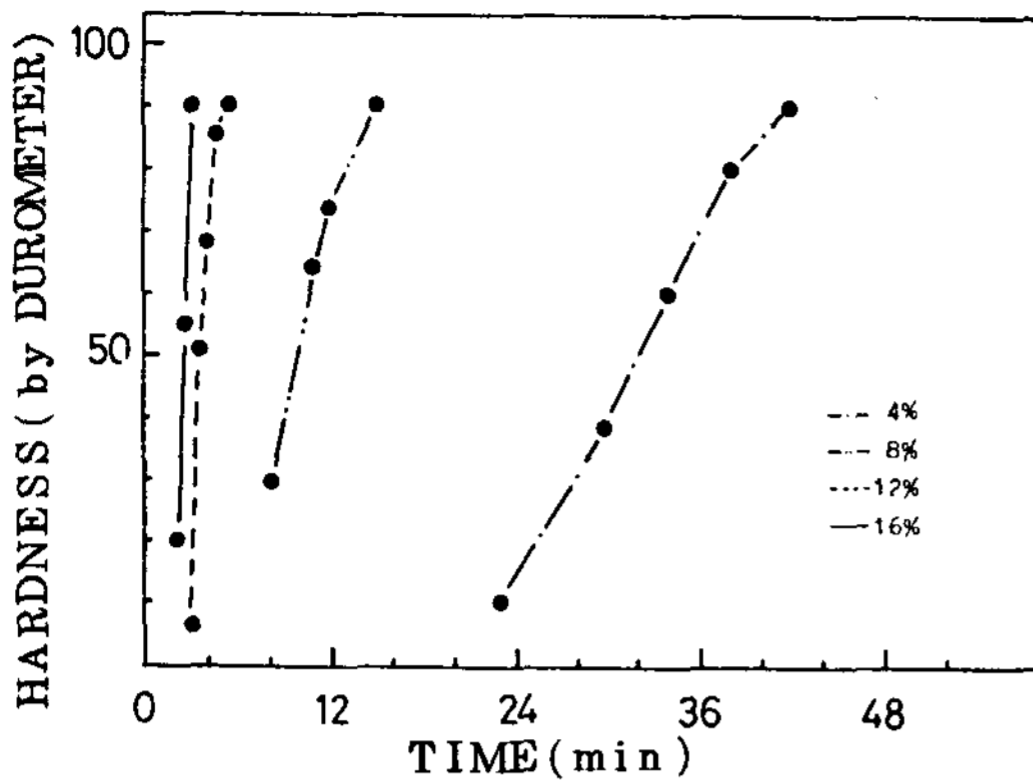


Fig. 3. Hardness change during setting with contents of magnesia clinker of the investments.

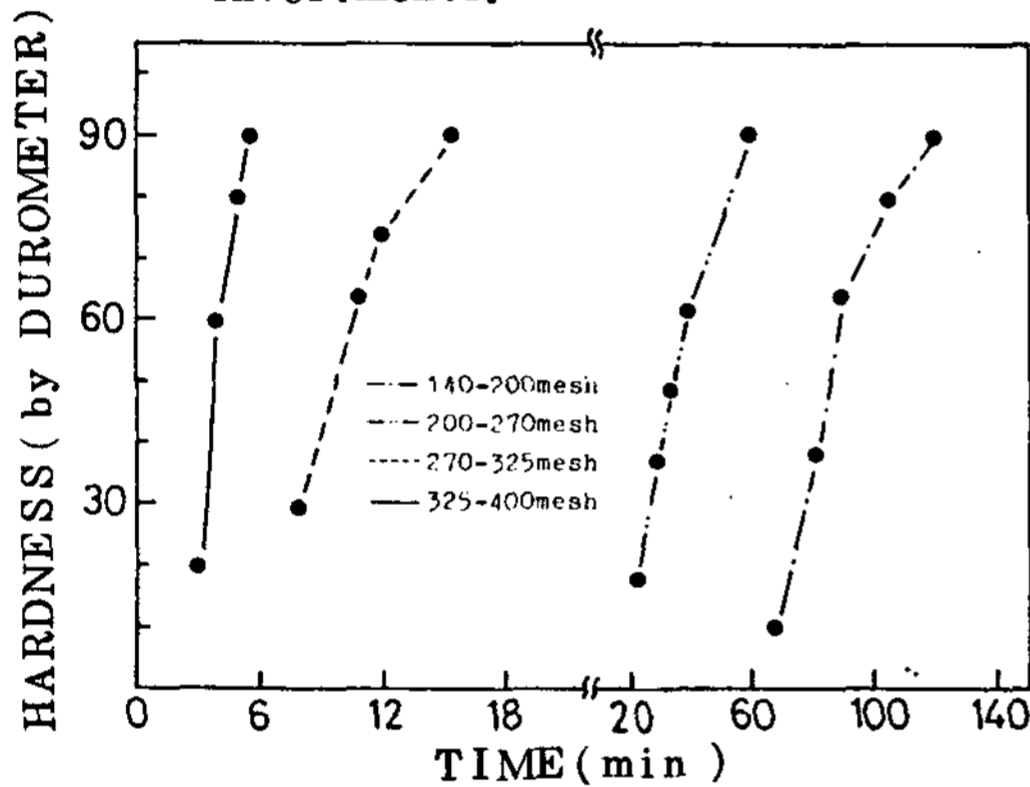


Fig. 4. Hardness change during setting with contents of magnesia clinker of the investments.

상승속도가 빨라졌음을 알 수 있었다. 또한 Fig 3 과 Fig 4에서 측정된 마그네시아 클린커의 배합량과 입도에 따른 경화시간을 Fig 5 와 Fig 6에 나타냈다. 여

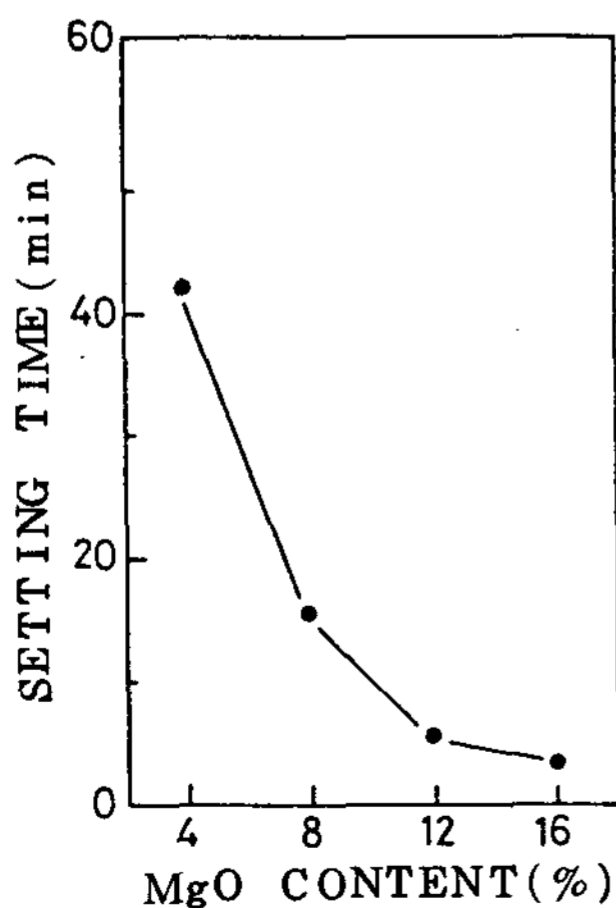


Fig. 5. Effect of contents of magnesia clinker on setting time of the investments.

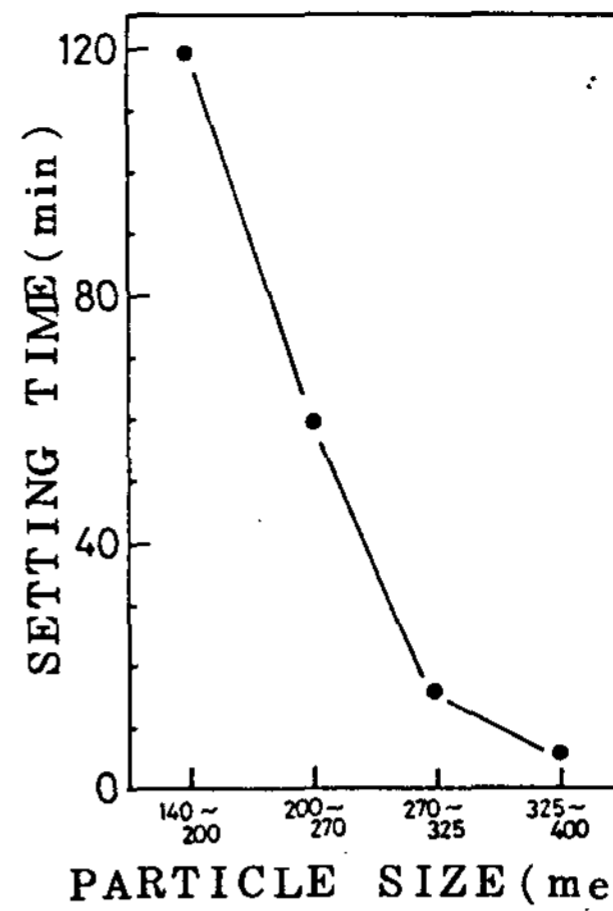


Fig. 6. Effect of particle size of magnesia clinker on setting time of the investments.

기에서 보는 바와 같이 매몰재의 경화시간은 마그네시아 클린커의 배합량이 4%, 8%, 12% 및 16%로 증가될 수록 42분, 16분, 5.5분 및 3.5분으로 감소되었으며 입도가 200mesh, 270mesh, 325mesh 및 400mesh로 미세해질수록 경화시간은 120분, 60분, 16분 및 5.5분으로 감소되었음을 알 수 있었다.

이와같은 현상은 인산염계 매몰재의 경화반응이 마그네시아 클린커의 주성분인 MgO와 제 1인산 암모늄이 수분첨가시 상온반응에 의한  $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$ 의 생성에 의해 매몰재가 경화하므로 마그네시아 클린커의 배합량이 증가되거나 동일한 배합량일지라도 입도가 미세해지면 인산염과 반응할 수 있는 마그네시아 클린커의 반응면적이 증가되기 때문에 경화시간이 단축된 것으로 생각된다.

이상의 결과로부터 마그네시아 클린커의 배합량이 증가되거나 입도가 미세해지면 경화시간은 매우 단축됨을 알 수 있었으며, 이와같은 결과중 정밀주조용 매몰재의 경화시간을 5분~25분 사이로 규제하고 있는 현행 ADA 규격에<sup>(22)</sup>에 합당한 마그네시아 클린커의 배합량은 8%와 12%이었고 입도는 325 mesh임을 알 수가 있었다.

### III-3 상온압축강도에 미치는 마그네시아 클린커의 영향

마그네시아 클린커의 배합량과 입도를 각각 변화시킨 매몰재로  $10\phi \times 20mm$  크기의 시편을 제작하여

압축 강도를 조사한 결과를 Fig 7 과 Fig 8에 각각 나타냈다.

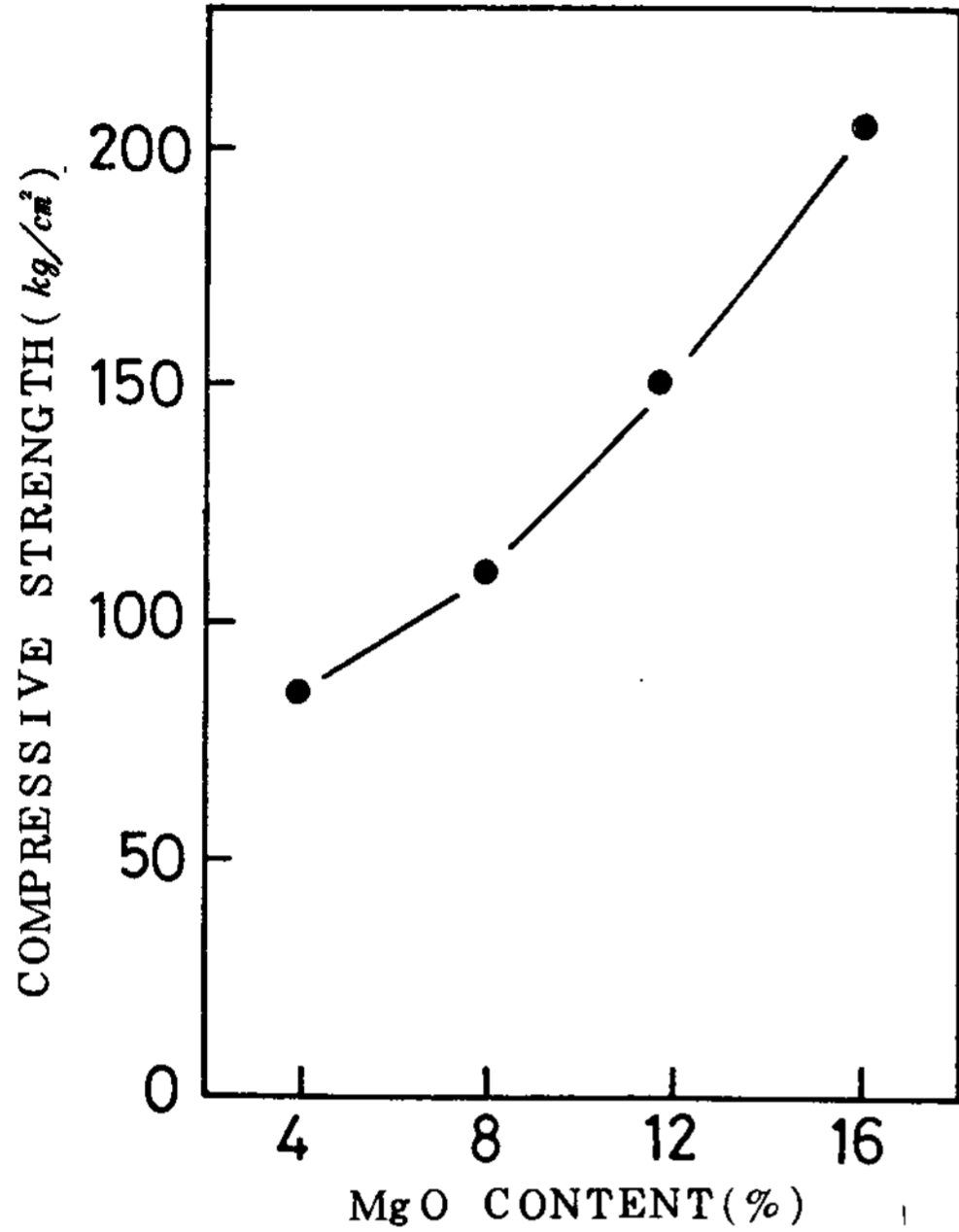


Fig. 7. Effect of contents of magnesia clinker on compressive strength of the investments.

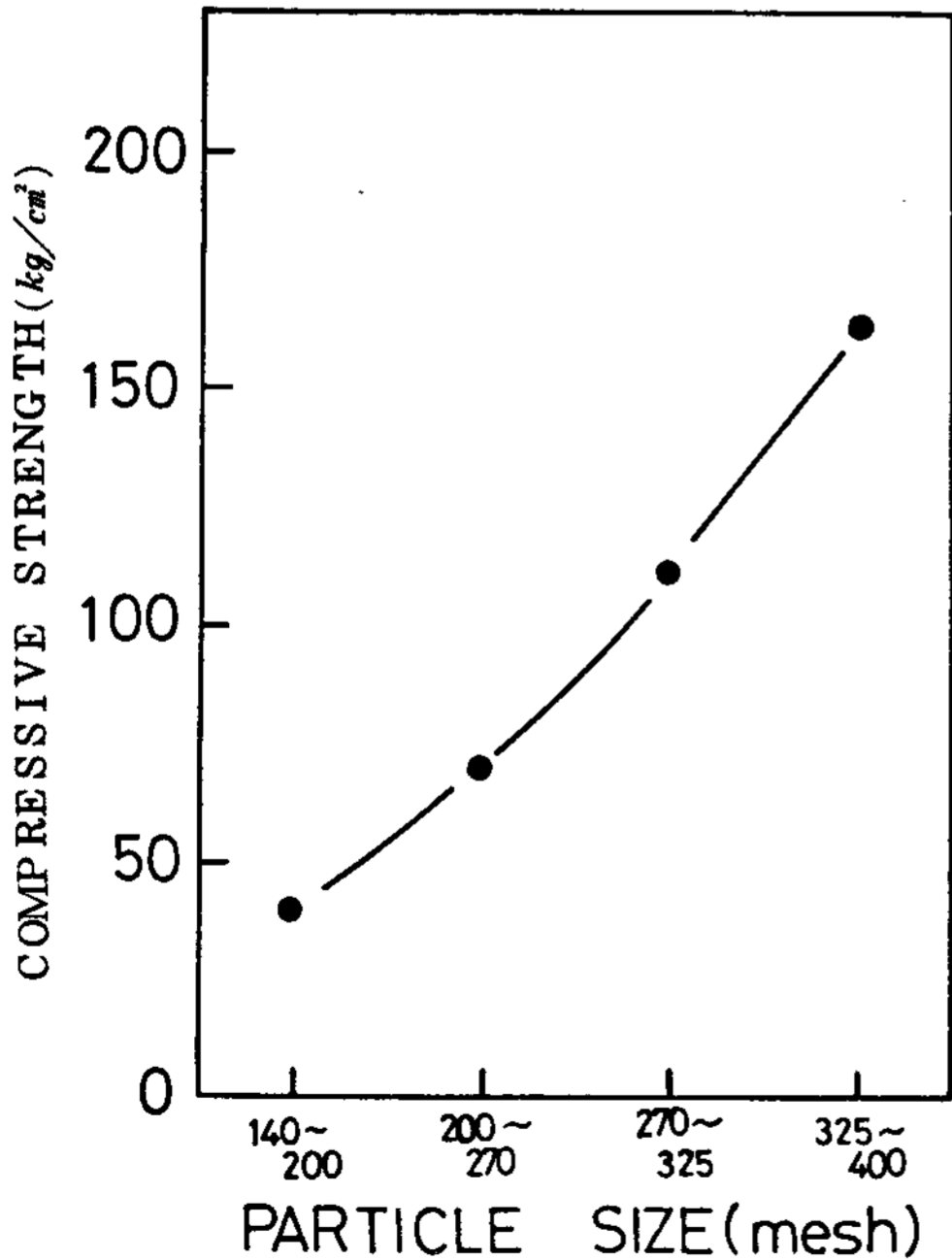
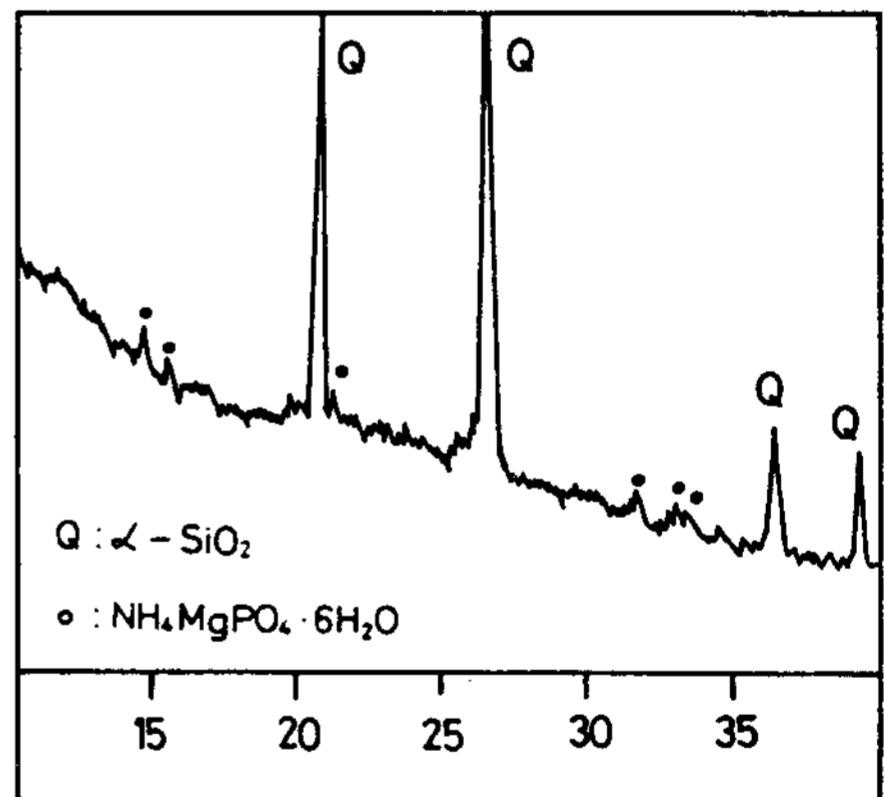
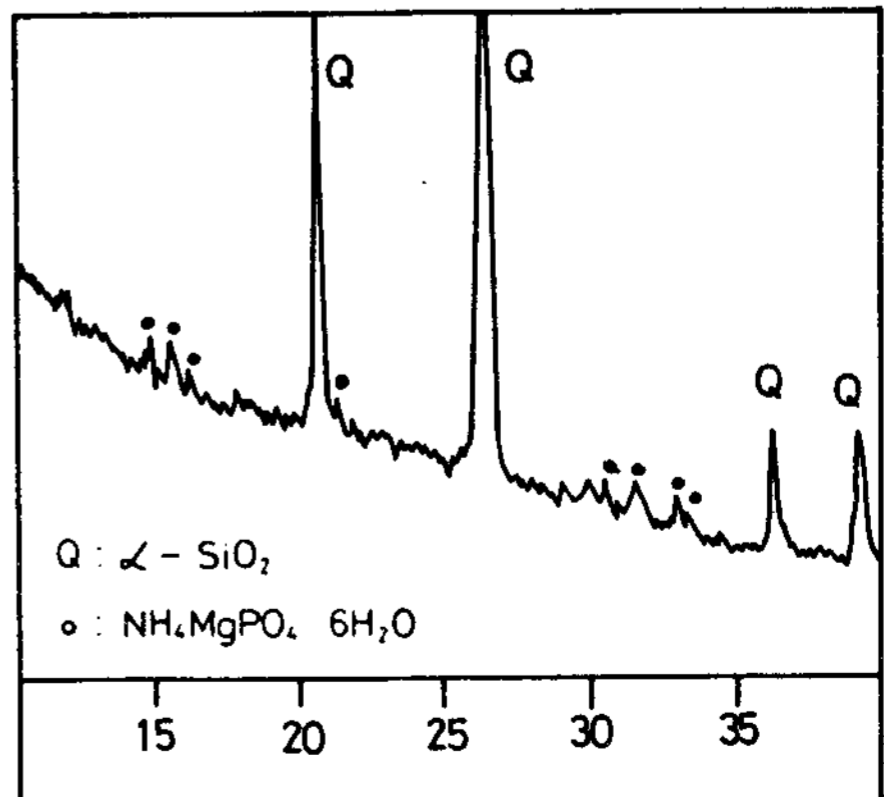


Fig. 8. Effect of particle size of magnesia clinker on compressive strength of the investments.

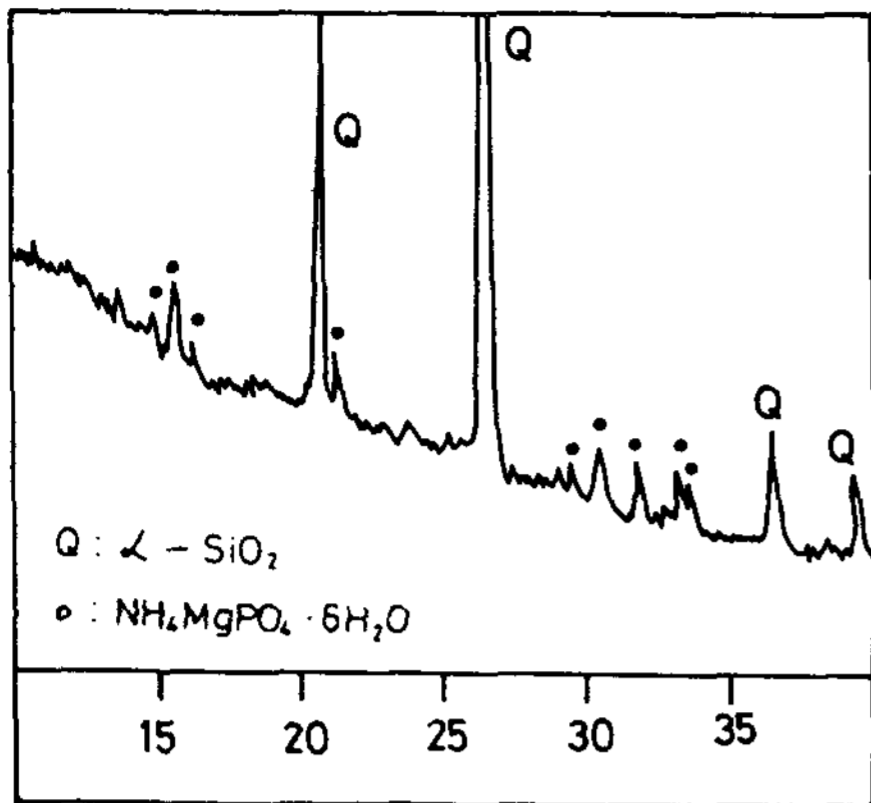
Fig 7과 Fig 8에서 보는 바와 같이 마그네시아 클린커의 배합량이 증가하거나, 동일 배합량인 경우 입도가 미세해질수록 압축강도는 증가하는 경향을 보이고 있는데 이는 매물재중 결합재의 배합비를 변화시켜 조사한 宗近,<sup>(9)</sup> 渡變<sup>(11)</sup> 등의 연구결과와 잘 일치하였다. 이와같이 마그네시아 클린커의 배합량이 증가되거나 입도가 미세해질수록 압축강도가 증가하는 것은 인산염계 매물재에서 점결재 (Binder)의 역할을 하는  $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$ 의 생성량이 증가되었기 때문으로 생각된다. 즉 마그네시아 클린커의 배합량이 증가되거나 입도가 미세해지면 인산염과 반응할 수 있는 마그네시아 클린커의 반응면적이 증가되어 전술한 바와 같이 경화온도가 높아지므로 미용해로 남아있던 제 1 인산암모늄의 용해가 촉진되므로 MgO와 반응할 수 있는 인산염의 양이 증가되며, 동시에 MgO의 reactivity를 증가시키게 됨에 따라 반응생성물의 양이 더욱 증가되기 때문이라고 생각된다.



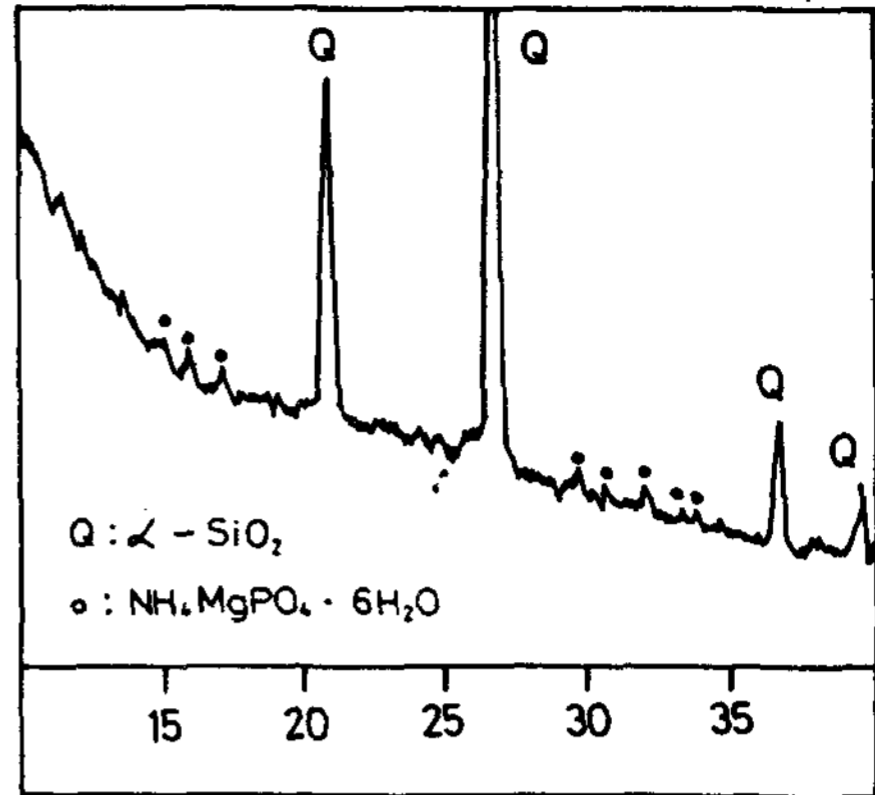
(a)



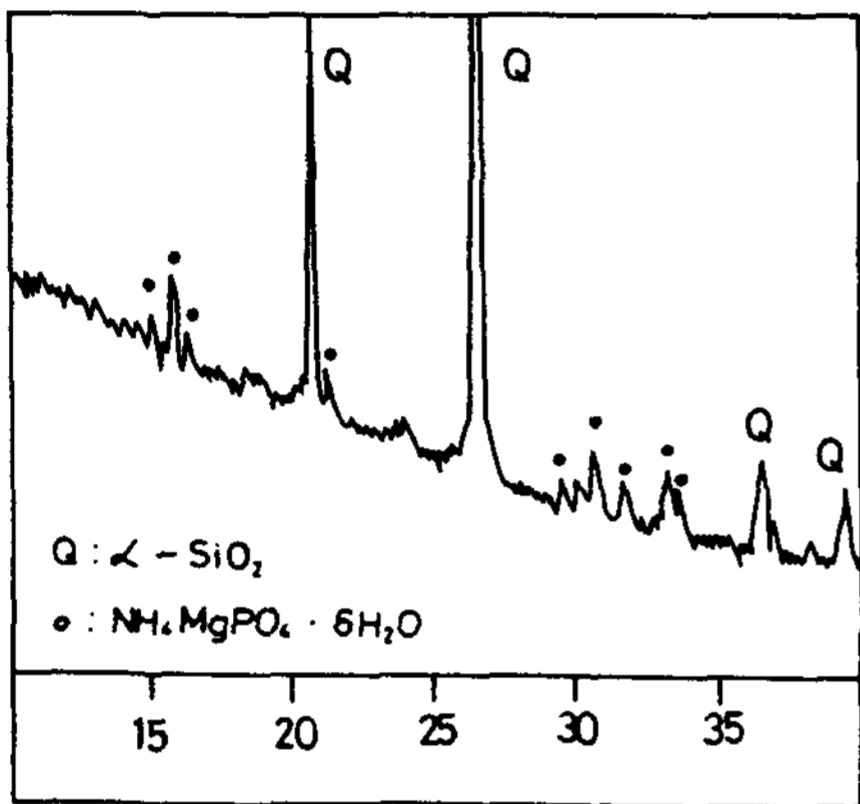
(b)



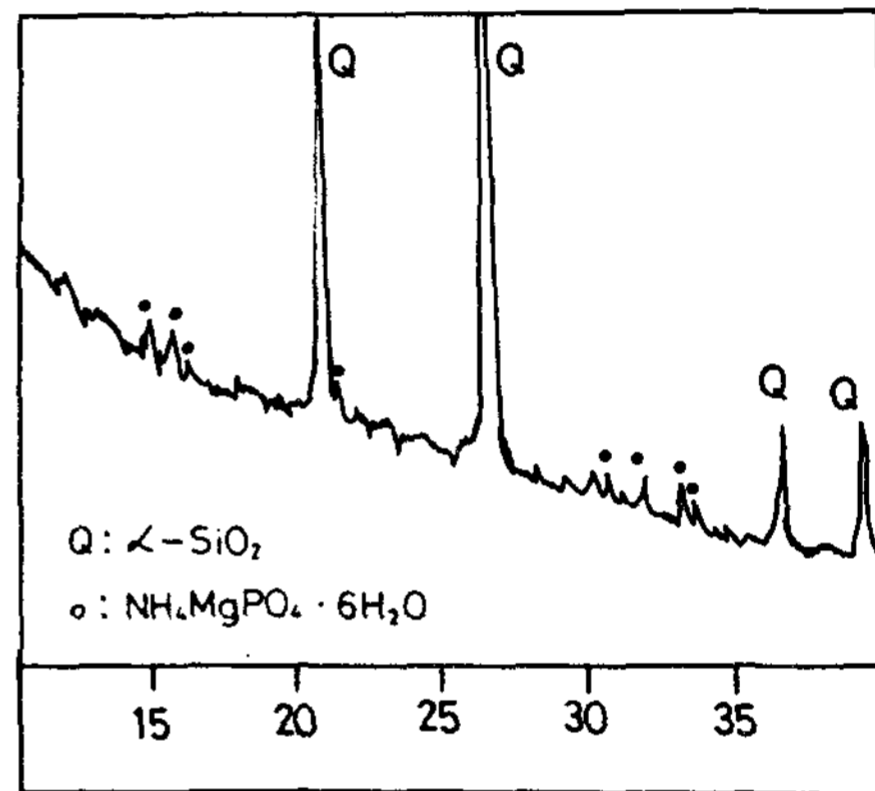
(c)



(b)



(c)

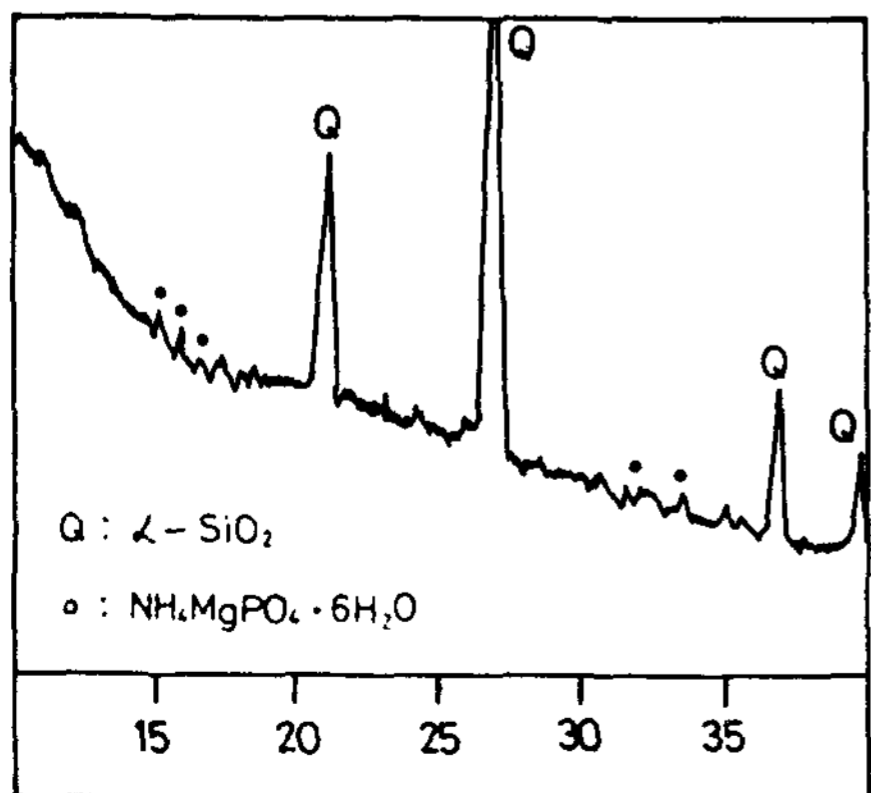


(c)

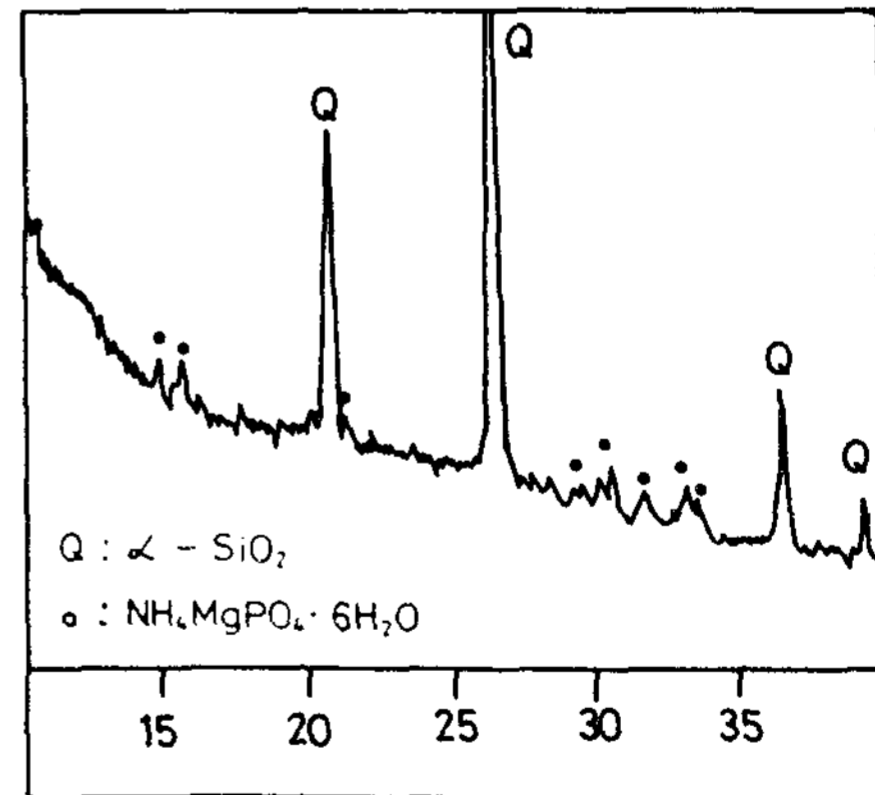
Fig. 9. X-ray diffraction patterns of the investments with contents of magnesia clinker.

- (a) Mg O content : 4 %.
- (b) Mg O content : 8 %.
- (c) Mg O content : 12 %.
- (d) Mg O content : 16 %.

이와같은 사실은 마그네시아 클린커의 배합량과 입도에 따른 X-ray pattern을 조사한 Fig 9와 Fig 10 및 압축강도시편의 파면을 관찰한 Photo 1에서



(a)

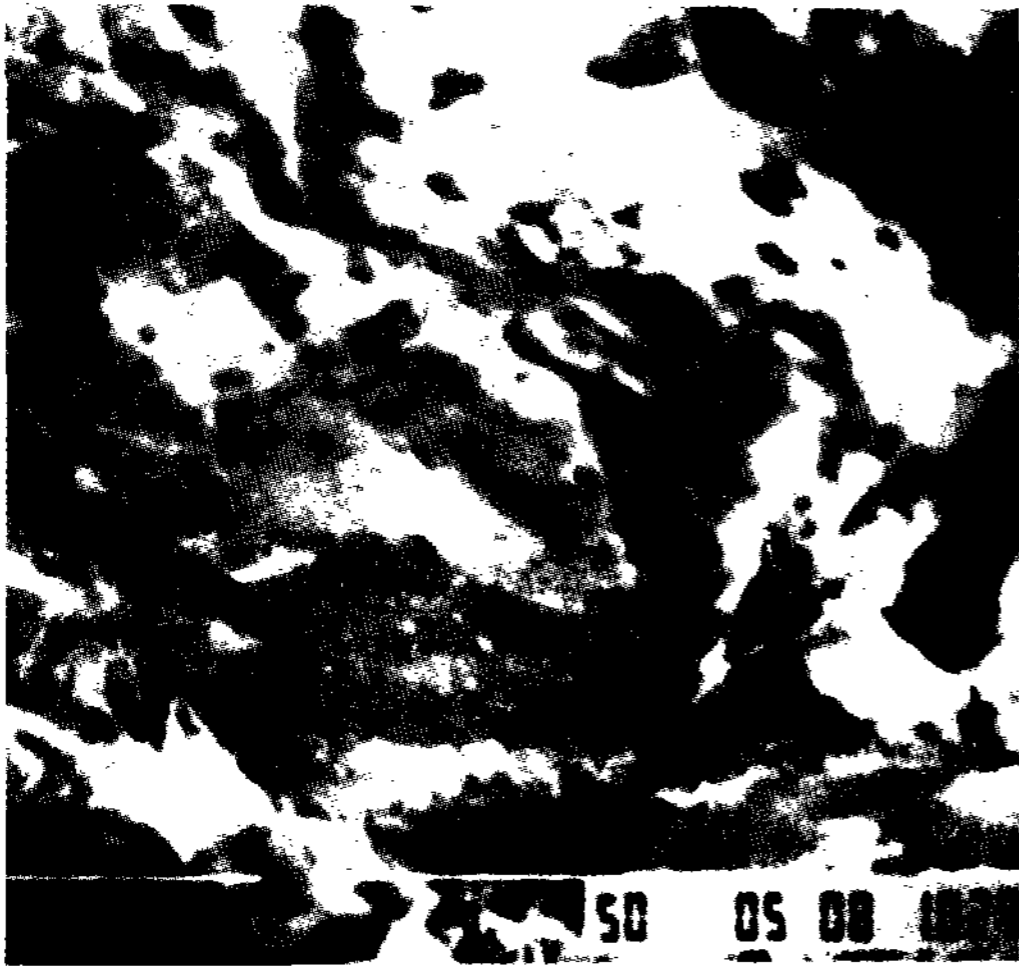


(d)

Fig. 10. X-ray diffraction patterns of the investments with particle size of magnesia clinker.

- (a) Mg O particle size : 140-200 mesh.
- (b) Mg O particle size : 200-270 mesh.
- (c) Mg O particle size : 270-325 mesh.
- (d) Mg O particle size : 325-400 mesh.

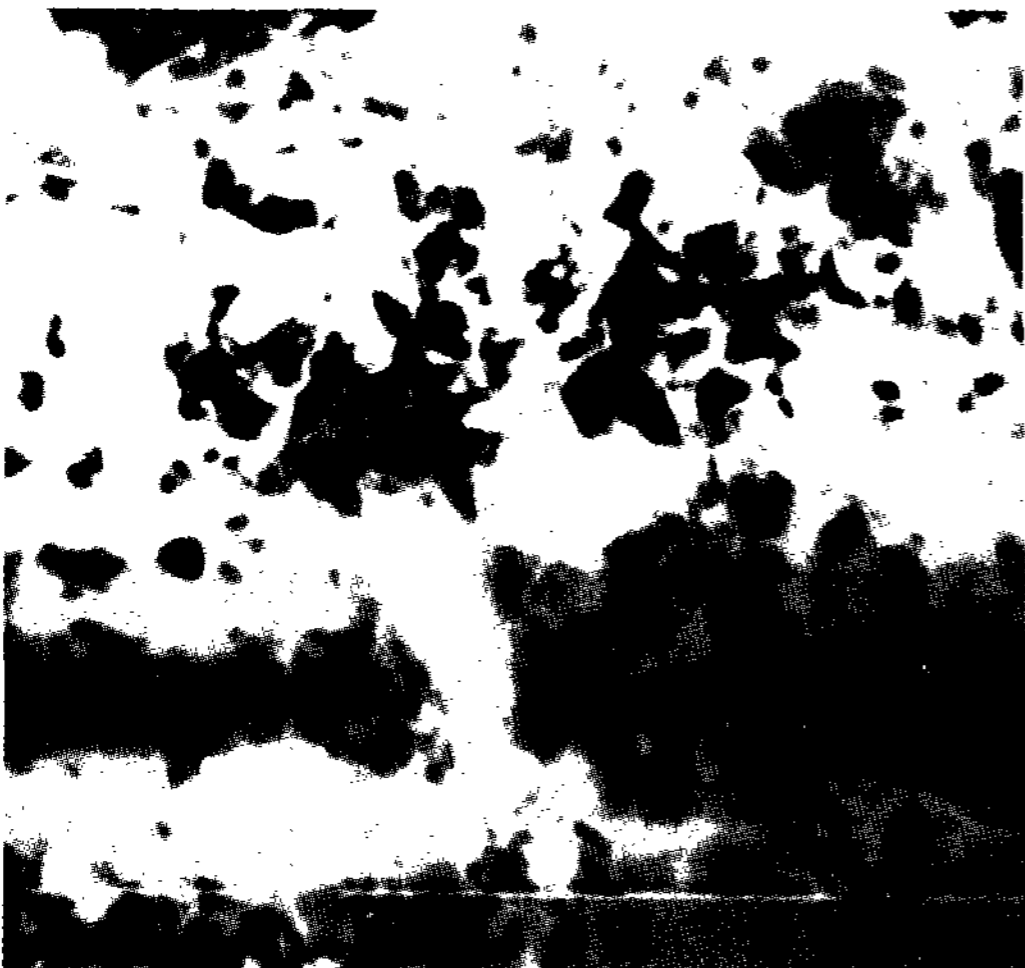
도 알 수 있었다. X-ray 측정결과인 Fig 9와 Fig 10에서 보는 바와 같이 마그네시아 클린커의 배합량이 증가되거나 입도가 미세해지면 인산염계 매몰재



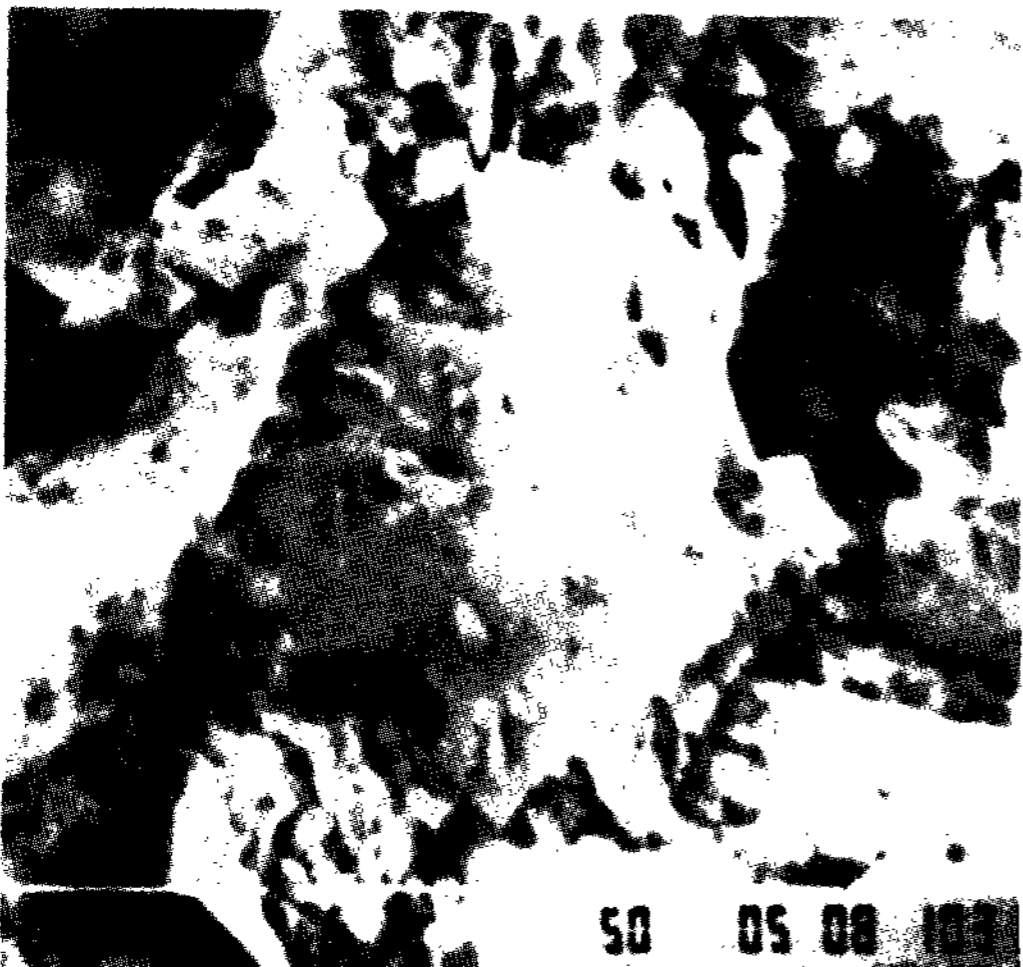
(a)



(d)



(b)



(c)

Photo. 1. Fractographs of the investments by Scanning Electron Microscope. ( X 500 )  
 (a) Mg O content 4 % (b) Mg O content 16 %.  
 (c) Mg O particle size 140-200 mesh.  
 (d) Mg O particle size 325-400 mesh.

에서 점결재의 역할을 하는  $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$ 의 생성량이 많아졌음을 알 수 있으며 파면사진인 Photo 1에서는 마그네시아 클린커의 배합량이 많은 것과 입도가 미세한 것이 기재인 인조규사를 둘러싸고 있는 점결재의 양이 많은 것을 알 수 있었다. 따라서 매몰재중 마그네시아 클린커의 배합량이 증가되거나 동일 배합량일지라도 입도가 미세해지면 압축강도가 증가하는 것은 인산염계 매몰재의 경화시 최종적으로 생성되는  $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$ 의 양이 증가되기 때문으로 생각된다.

이상의 결과로부터 매몰재중 마그네시아 클린커의 배합량이 증가되거나 입도가 미세해지면 압축강도가 증가되는 것을 알 수 있었으며 마그네시아 클린커의 배합량과 입도를 변화시킨 모든 경우에 있어서 ADA<sup>22)</sup> 규격에 의한 상온압축강도값인 25~50 kg/cm<sup>2</sup> 을 상회하고 있음을 보이고 있다. 그러므로 압축강도만을 고려한다면 본 실험에서 사용한 모든 경우의 매몰재가 규격 이상임을 알 수 있었다.

III-4 열팽창에 미치는 마그네시아 클린커의 영향  
 마그네시아 클린커의 배합량과 입도를 각각 변화시켜 조사한 열팽창의 변화를 Fig 11 과 Fig 12 에 각



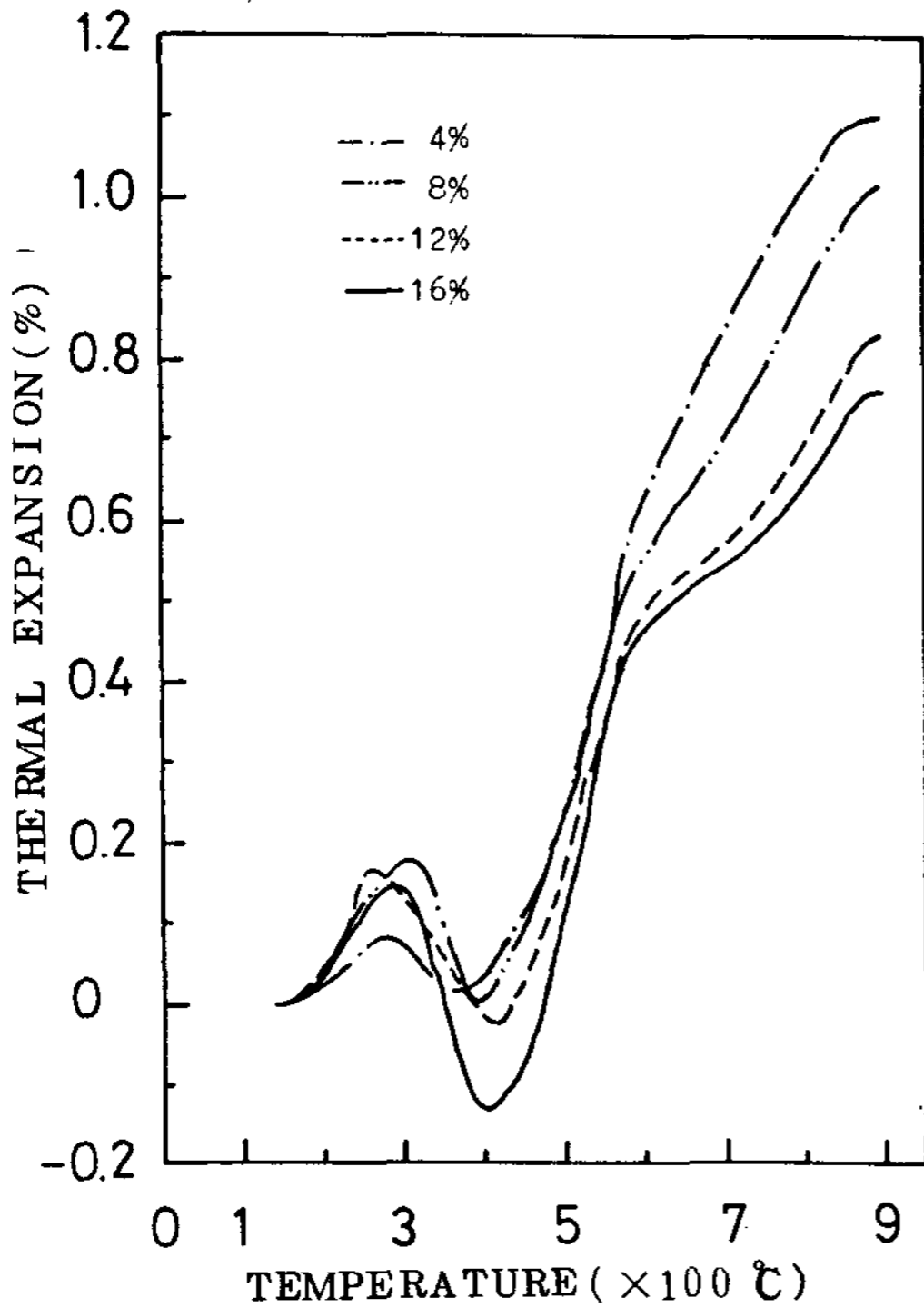


Fig. 11. Effect of contents of magnesia clinker on thermal expansion of the investments.

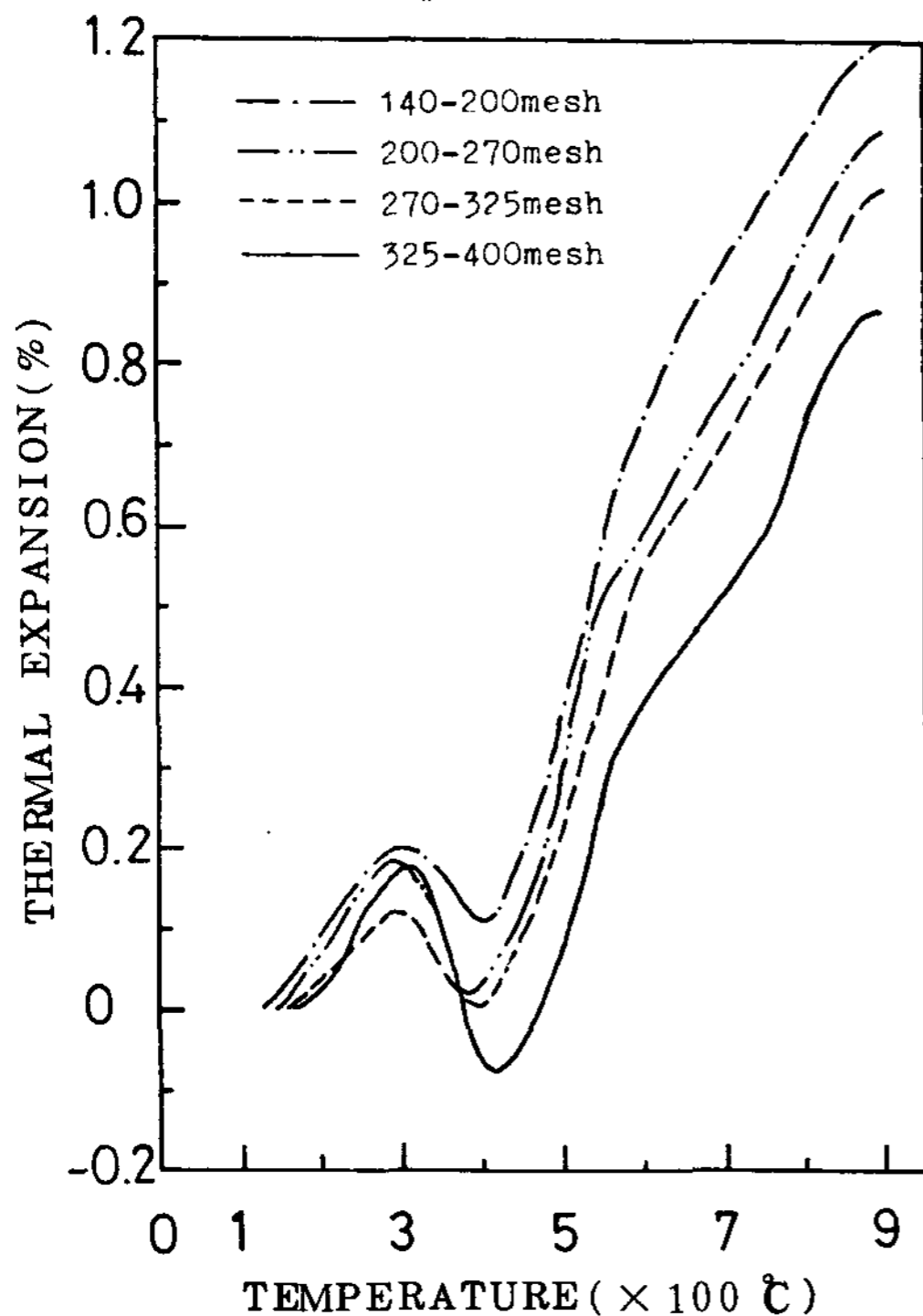


Fig. 12. Effect of particle size of magnesia clinker on thermal expansion of the investments.

각 나타냈다. 여기에서 Fig 11 Fig 12 보면 매몰재의 열팽창은 마그네시아 클린커의 배합량과 입도에 관계 없이 300°C까지 팽창하였고 300°C를 경과하면서 수축을 보이다가 400°C이후부터 팽창하여 500°C~600°C구간에서 급격한 팽창을 보이다가 600°C이후부터는 팽창이 다소간 줄어드는 경향을 보이고 있다. 이와같은 매몰재의 열팽창은 매몰재를 구성하고 있는 기재와 결합재의 열적성질에 의해 좌우된다고 생각된다. 즉 석영<sup>23)</sup>은 온도가 증가함에 따라 일정하게 팽창을 하다가 573°C부근에서 석영의  $\alpha \rightarrow \beta$ <sup>23)24)</sup>로의 변태에 따른 팽창이 급격히 일어난 후 그 이상의 온도에서는 팽창이 일어나지 않는 것을 알 수가 있다. 또한 고온정밀주조용 인산염계 매몰재에 관한 연구(I)에서 보인 결합재의 가열팽창곡선에서 보면 결합재는 300°C부근까지 수축을 보이다가 300°C이후부터 500°C부근까지 급격히 수축하였고 500°C를 지나 600°C부근까지는 거의 정체현상을 보이고 그 이후의 온도에서는 약간의 팽창을 나타내고 있는데 이는 결합재가 온도의 상승에 따라 반응생성물이 달라졌을 것으로 생각되어 가열온도에 따른 결합재의 반응을 X-ray로 조사하여 그 결과를 Fig 13과 Fig 14에 나타냈다.

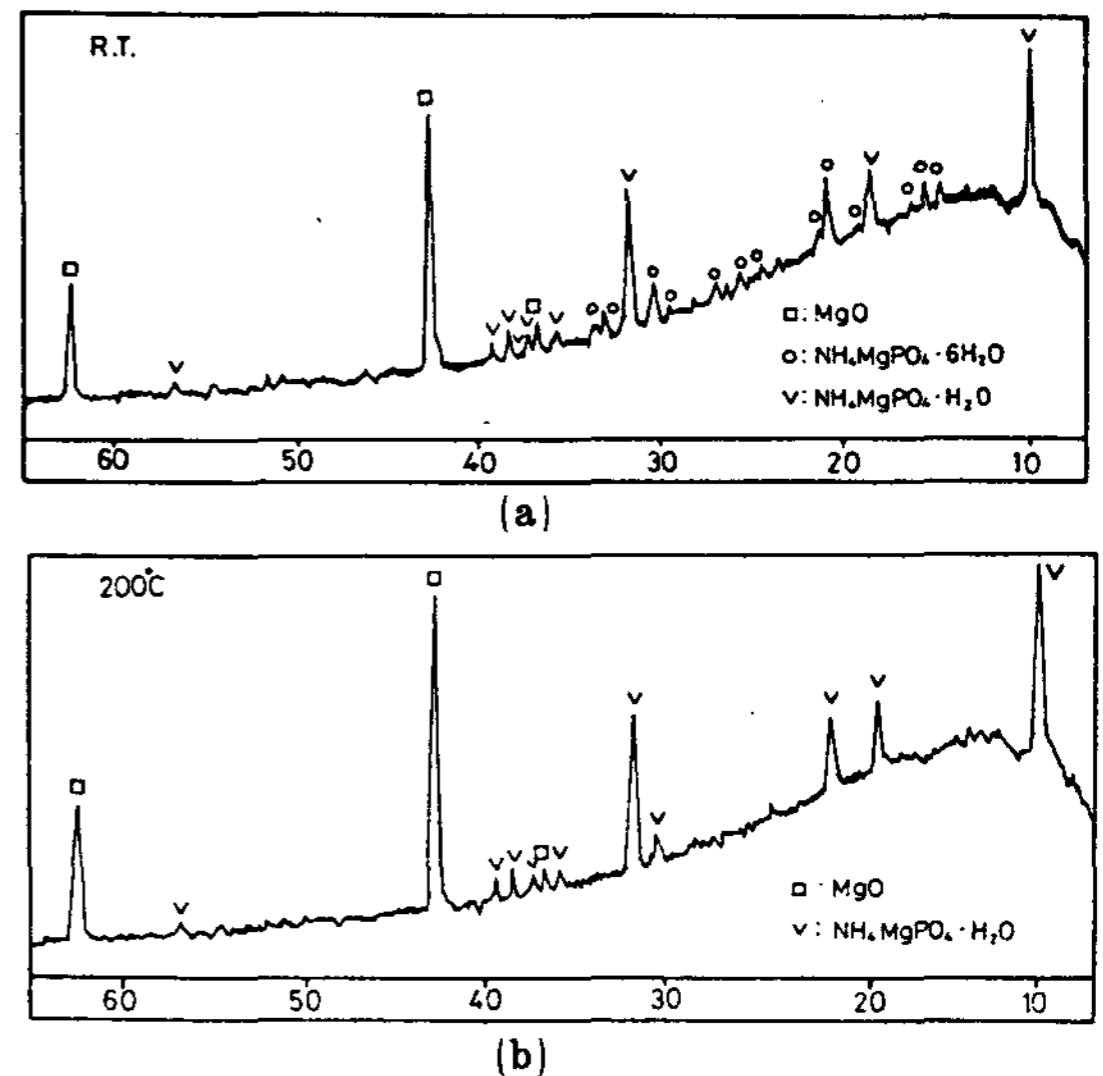


Fig 13. X-ray diffraction patterns of the binder.  
(a) At room temperature.  
(b) Heated at 200°C.

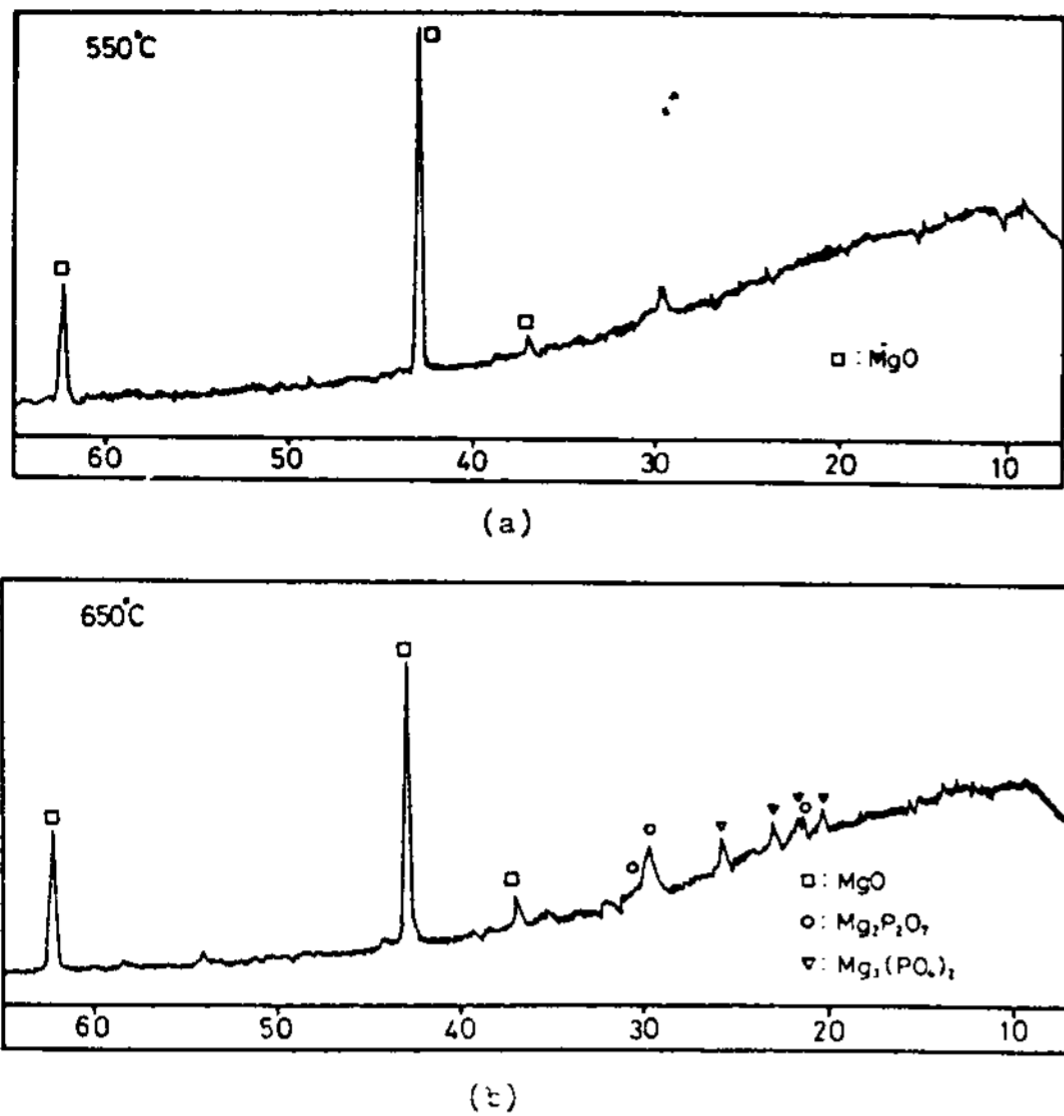


Fig14. X-ray diffraction patterns of the binder.

(a) Heated at 550 °C (b) Heated at 650 °C.

상온경화한 결합재의 X-ray 결과인 Fig 13(a)에서 MgO와  $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  및  $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 P-peak가 나타났으나 200 °C에서 소성시킨 시료의 X-ray 측정결과는 상온에서 나타났던  $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 Peak가 소실되었고 MgO와  $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 Peak가 나타났는데 이는 이 온도구간에서 결정수가 상실되었기 때문으로 생각되며 전술한 매물재의 경화 반응식에 없었던  $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 Peak가 상온에서 나타난 것은 결합재로만 경화시켰기 때문에 경화시의 발열온도가 상당히 높아 상온경화시에도 소성된 효과를 나타낸 것으로 생각된다. 그리고 550 °C에서 소성한 후의 X-ray Peak에서는 MgO의 Peak만 나타났으며 650 °C에서 소성한 시료의 결과에서는 MgO,  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  및  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 의 Peak가 관찰되었다. 따라서 결합재의 가열팽창곡선에서 300 °C이전의 수축은  $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 가 온도가 상승됨에 따라 결정수를 상실하여  $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 로 변하면서 수축하기 때문으로 생각되고 300 °C 이후의 급격한 수축은  $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 가 비정질  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 으로 변하면서  $\text{NH}_3$ 와  $\text{H}_2\text{O}$ 를 방출하기 때문으로 생각된다.<sup>25)</sup> 그리고 550 °C ~ 600 °C구간에서 결합재의 수축이 거의 정체 현상을 보이는 것은 비정질인  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 이 다른 물

질로 변하지 않았음에 기인되며 그 이후의 온도에서 약간 팽창을 보인것은 결합재에 남아있는 미반응 MgO의 팽창과 이 온도에서 나타난 결정질  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 이나  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 이 용점이 높아 고온에서도 안정하기 때문에 이 물질들의 팽창에도 기인하는 것으로 생각된다.<sup>10)26)</sup>

따라서 온도에 따른 매물재의 열팽창곡선인 Fig 11과 Fig 12에서 나타난 300 °C부근까지의 팽창은 석영의 팽창량이 결합재의 수축량보다 크기 때문으로 생각되고 300 °C ~ 400 °C구간에서의 수축은 결합재의 큰 수축때문으로 생각된다. 또한 500 °C이후부터 600 °C부근까지 매물재가 급격히 팽창하는 것은 석영의  $\alpha \rightarrow \beta$ 로의 변태에 기인되는 것으로 생각되며 그 이후의 온도에서 팽창이 다소 둔화되면서도 팽창이 계속되는 것은 비록 석영 자체는 팽창하지 않지만 가열에 따라 석영의 각 결정들의 결정방향에 따른 팽창량의 차이로 균열이 생겨 겹보기 팽창이 크게 된다고 보고한 渡變<sup>10)</sup>의 이론 때문으로 생각된다. 아울러 Fig14에 나타난 결합재의 팽창도 다소간 기여한 것으로 생각된다. 그리고 Fig11과 Fig12에서 마그네시아 클린커의 배합량이 증가되거나 동일배합량일지라도 입도가 미세할수록 열팽창이 적은 것은 배합량이 증가되거나 입도가 미세해지면 수축을 나타내는 결합재의 반응생성물이 증가했기 때문으로 생각된다.

마그네시아 클린커의 배합량과 입도에 따른 매물재의 열팽창을 조사한 Fig 11과 Fig12에서 알 수 있는 것은 마그네시아 클린커의 배합량이 증가될수록 또한 입도가 미세해질수록 열팽창은 감소함을 알 수 있었는데 정밀주조시 매물재의 열팽창은 용융금속의 응고시 수축을 보상해야 하기 때문에 열팽창이 좋은 것이 정밀주조용 매물재로서 바람직하므로 열팽창에 한해서는 마그네시아 클린커의 입도가 클수록 배합량이 적을수록 매물재로서 우수함을 알 수 있었다.

이상에서 살펴본 바와 같은 정밀주조용 인산염계 매물재의 제 특성에 미치는 마그네시아 클린커의 배합량과 입도의 영향을 비교검토하기 위해 1~4항에서 얻어진 결과를 종합하여 Fig15과 Fig16

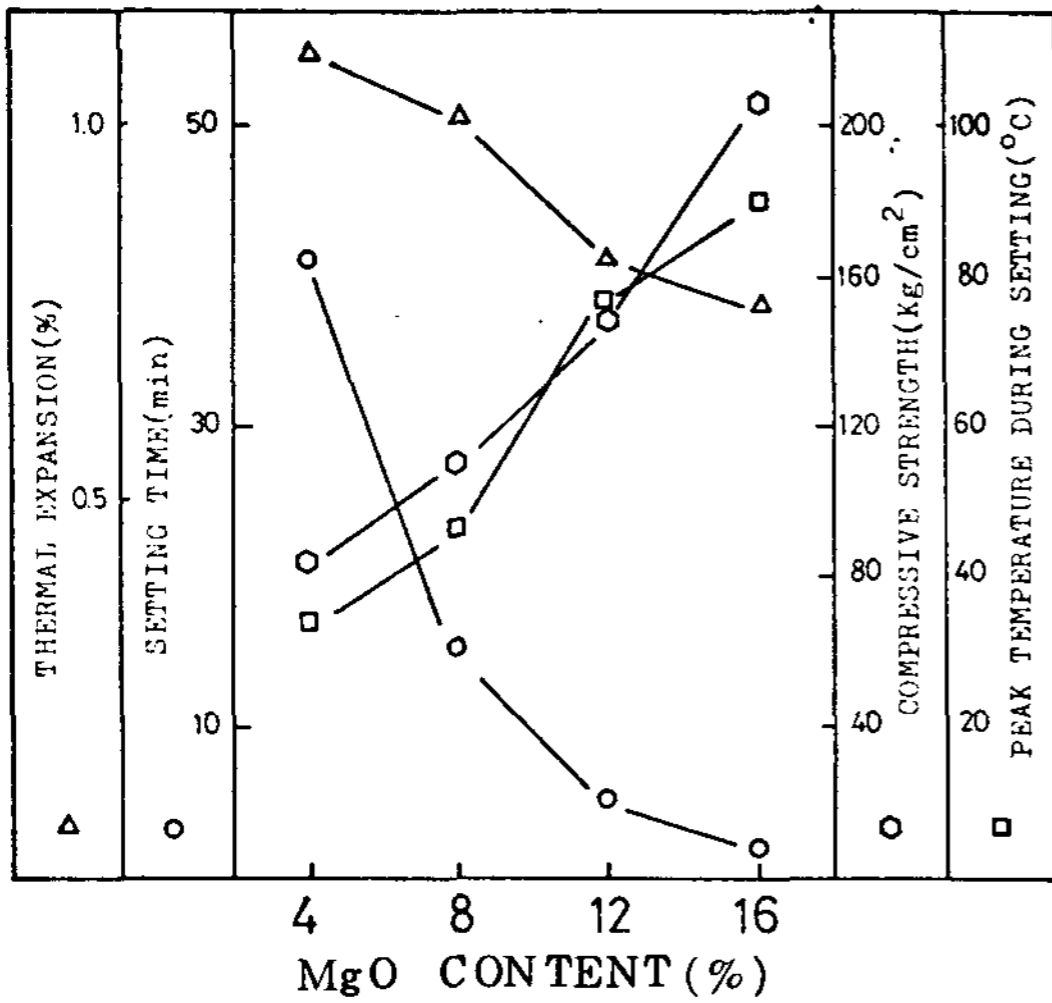


Fig 15. Effect of contents of magnesia clinker on thermal expansion, setting time, compressive strength, and peak temperature during setting of the investments.

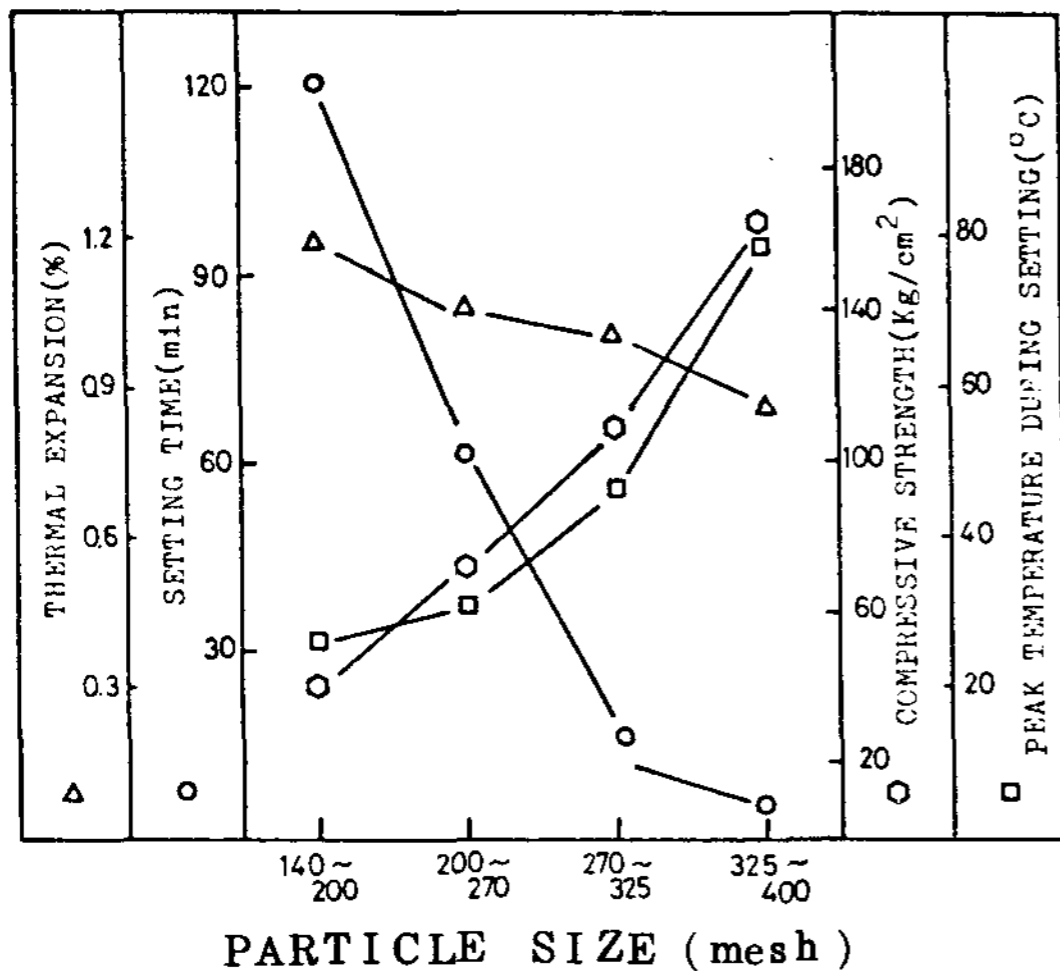


Fig 16. Effect of particle size of magnesia clinker on thermal expansion, setting time, compressive strength and peak temperature during setting of the investments.

에 나타냈다. 여기에서 보면 본 실험에서와 같이 12%의 제 1 인산암모늄을 사용했을 경우 마그네시아 클린커의 배합량이 8%인 것과 입도가 325 mesh 인 것이 열팽창과 상온압축강도가 비교적 좋고 경화시간이 ADA 규격에 합당하며 경화시의 발열온도가 비교적 낮기 때문에 정밀주조용 인산염계 매물재로서 바람직하다고 생각된다.

IV. 결론

국산인조규사와 마그네시아 클린커를 사용한 인산염계 매물재에서 매물재의 제 특성에 미치는 마그네시아 클린커의 배합량과 입도의 영향을 조사검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 매물재의 경화중의 발열온도는 마그네시아 클린커의 배합량이 증가할수록, 입도가 미세해질수록 급속히 증가하였다.
2. 매물재의 경화시간은 마그네시아 클린커의 배합량이 증가되거나 입도가 미세해지면 단축되었다.
3. 매물재의 압축강도는 마그네시아 클린커의 배합량이 증가할수록, 입도가 미세해질수록 증가하였다.
4. 매물재의 열팽창은 마그네시아 클린커의 배합량이 증가될수록 또한 배합된 입도가 미세해질수록 감소하였다.

본 실험에서와 같이 12%의 인산염을 사용했을 경우에 마그네시아 클린커의 배합량이 8%인 것과 입도가 325 mesh 인 것이 정밀주조용 인산염계 매물재로서 가장 바람직하였다.

V. 참고 문헌

1. William J. O'brien and John P. nillsen; J. D. Res., 38, (1959), 3, P 541
2. 福持貞孝; 日本齒科材料器械學會誌, (1966), 14, P 85
3. W. F. Waies; AFS Trans., 50, (1973), P 249
4. 野本直; 日本齒科材料器械學會誌 (1959), 3, P 78
5. Richard J. Schnell, George mumford and Ralph W. Phillips; J. Pros. Den. 13, (1963), 2, P 324
6. Curtis P. mabie, JR; J. Dent. Res., 52, (1973), 1, P 96
7. 芳賀昊昭; 日本齒科材料器械學會誌, (1971), 25, P 105
8. 渡邊三雄; 日本齒科材料器械學會誌, (1968), 18, P 12
9. 宗近日出男; 日本齒科材料器械學會誌 (1966), 15, P 1

10. 渡邊三雄; 口病誌, 36, (1969), 3, P147

11. 渡邊三雄; 口病誌, 36, (1969), 4, P 215

12. 上新和獻, 藺淳三; 齒科理工學雜誌, 11, (1982), P 124

13. 橘口弘幸, 松家茂樹, 山根正次; 齒科理工學雜誌, 23, (1982), 61

14. 神達宏外; 日本齒科材料器機學會誌, 36, (1979), 3, P 376

15. 高問龍獻 外; 日本齒科材料器機學會誌, (1970), 27, P66

16. 加藤一男; 醫器材研報, 10, (1976), P 45

17. 加藤一男; 日本齒科材料器機學會誌, 13, (1979), P1

18. 安齊碕; 日本齒科材料器機學會誌, (1972), 27, P 66

19. 高木英世; 日本齒科材料器機學會誌, (1970), 20, P 83

20. ASTM, D 2240 - 75 P576

21. F.C. Allan and Kamal Asgar; J.Dent. Res. 45, (1966), 5, P 1516

22. ADA; Guide to Dent. materials, (1966), P 63

23. 李豐洙; 요업원료학, 이공도서출판사 (1976), P 19

24. 銀木映, 内海豐代子, 治 幸; 日本齒科材料器機學會誌. 36, (1980), 4, P535

25. Robert neiman and Atul c, Sarma; J. Dent. Res. 59, (1980), 9, P 1478

26. 西材文未, 野本 直; 口病誌, 40, (1973) 4, P285.