

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

新型鈦金屬鑄造用包埋材之合成及性質

Study on Synthesis and Properties of New-type Investment for Titanium Casting

計畫編號：NSC 90-2213-E-040-003

執行期限：90年8月1日至91年7月31日

主持人：燕敏 中山醫學大學 牙科材料研究所

共同主持人：無

計畫參與人員：無

一、中文摘要

本研究是以縮短牙科鑄鈦作業時間為目的，選用三種廠商提供的專用鑄鈦包埋材(Tancovest, Rematitan plus, Titavest CB)作為實驗材料，探討專用鑄鈦包埋材的物理性能以及在快速加热的條件下的鑄造性。結果如下：三種專用鑄鈦包埋材的凝固膨脹量都較小，凝固膨脹率在0~0.11%；最大熱膨脹率在0.7~1.16%；在快速加热的條件下，兩種使用磷酸鹽作為結合劑的鑄鈦包埋材的加熱前、後之抗壓強度均比較強，強度在4.30~18.05 MPa，使用醋酸鹽作為結合劑的鑄鈦包埋材加熱前的抗壓強度較小，導致無法測量。觀察鑄模(mold)脫蠟情形以及鑄造物狀況，在快速加熱脫蠟條件下，部分Tancovest上方發生有破損情形，但對鑄模內部表面及鑄造物無影響；Titavest CB鑄模由於內部發生裂隙，導致出現鑄造缺陷；而Rematitan plus鑄模良好可得到完整的鑄造物。本研究顯示部分商品鑄鈦包埋材採用快速加熱法具有實際鑄鈦的可行性。

關鍵詞：迅速鑄造、快速加熱、包埋材、鈦

Abstract

The purpose of this study is to investigate ways to reduce the time required for dental casting. In this study, three kinds of commercial investments for titanium (Tancovest, Rematitan plus and Titavest CB) were used to evaluate characteristics and

castability of the investments in order to compare the difference between the quick heating and commercial methods. The resulting characteristics of the investments were as follows: dimensional changes of the investments at 2 hours after the start of mixing were small; linear expansion values ranged from 0 to 0.11%; the investment's maximum thermal expansion was in the range of 0.7 to 1.16 %; green strength and fired strength of two kinds of the investments with phosphate-bonded binder were higher (4.30 ~ 18.05 MPa) than that of the investment with acetic magnesium-bonded binder when using quick heating method. Casting molds after burnout and casting using each investment were observed. Using rapid burnout techniques, the top of part molds of Tancovest were fractured, but did not affect the surfaces of the castings. Titavest CB occurred to crack on the inside of the mold to cause casting defects. On other hand Rematitan plus is good enough to be used in casting titanium. These results suggested that some of the commercial investments for titanium possessed a practical castability, if using the present quick heating method.

Keywords: Short-time cast procedure, Quick heating, Dental investment, Titanium

二、緣由與目的

鈦金屬具有良好的生物相容性、耐腐蝕性、較強的機械性質、比重輕以及價格

低等優點，是一種十分理想的牙科修復材料^{1, 2)}。但是，由於鈦金屬的熔點很高(1668°C)，並且在高溫時其化學性質十分活潑，容易與氧、氫、氮等氣體反應，所以利用一般的牙科鑄造方法來鑄造鈦是非常困難的事^{3, 4)}。在1985年前後經過廠商以及研究技術人員的努力，開發了新式改良型鑄鈦機和鑄鈦專用包埋材，使鑄鈦技術、製作有很大進步，鈦製義齒部品的鑄造成功率和品質不斷提高，近年在日本，歐洲等先進國家鈦製義齒部品已被廣泛應用於臨床，現在在國內臨床應用也有逐漸增加之趨勢^{5, 6)}。

可是，目前在牙科技工所鑄鈦作業製程方面，依據不同廠商的使用說明和要求，在操作程序上需要花費相當長的時間，既從包埋蠟型開始到鑄造完成，鑄鈦作業製程大致需要3~8小時以上的時間⁷⁾，致使工作效率較低。

1990年代為呼應口腔屢復、金屬材料義齒製作以及牙科鑄造作業迅速化的要求，提升生產力工作效率，並且節省能源、時間的目的，國外廠商(日、美、德等國)研發了以快速加熱型牙科專用包埋材，例如用於鑄造低、中熔合金的快速加熱型石膏黏合劑包埋材以及用於鑄造高熔合金的快速加熱型磷酸鹽結合劑包埋材。採用這些商品化的快速加熱型包埋材進行鑄造，比較同類傳統型包埋材的作業時間大為縮短，使整個鑄造作業過程從數小時縮短到1小時以內。因此，受到了牙科技師們的歡迎及學者們的認可⁷⁻¹⁴⁾。近些年國外也有學者嘗試快速加熱技術應用於鑄鈦之可行性的研究，指出部分鑄鈦專用包埋材具有迅速鑄鈦之可行性，但同時也指出部分鑄鈦專用包埋材商品由於強度不足，在使用快速加熱過程中會導致鑄模發生裂隙導致鈦金屬鑄件之表面產生鑄造缺陷^{15, 16)}。

本研究是以縮短牙科鑄鈦作業時間為目的，選用三種廠商提供的專用鑄鈦包埋

材作為試驗材料，測量包埋材的部分物性，如：凝固膨脹和熱膨脹率，探討在快速加熱鑄造的條件下包埋材的抗壓強度，觀察鑄模其內部的脫蠟狀態，利用快速加熱法進行了鑄鈦試驗，並觀察鈦鑄造物之情形，探討應用專用鑄鈦包埋材實施快速加熱鑄造之可行性，為研發新型鑄鈦包埋材奠定基礎。

三、結果與討論

凝固膨脹

圖1顯示三種專用鑄鈦包埋材凝固時的膨脹量變化曲線，在整個凝固過程中Tancovest和Rematitan plus初期凝固膨脹增加較快，20分鐘以前已達到最大膨脹率，在2小時的凝固膨脹率均為0.11%，而Titavest CB的凝固膨脹始終無變化，2小時後為0%。三種專用鑄鈦包埋材的凝固膨脹量都較小，因此認為採用快速加熱方式對包埋材的凝固膨脹量應不會有太大的影響。

熱膨脹

圖2顯示三種專用鑄鈦包埋材加熱時的膨脹變化曲線，Tanconvest和Rematitan plus的熱膨脹曲線形態在200~300°C和500~600°C之間有較大膨脹，近似磷酸鹽包埋材的熱膨脹曲線，在200°C以前膨脹量大致相同，之後二者之間的熱膨脹量有明顯的差距，Rematitan plus的最大熱膨脹率為1.16%遠遠大於Tanconvest的0.7%，此外，二者在各自的最高加熱溫度保溫時間內熱膨脹率均有稍下降之傾向。Titavest CB的熱膨脹曲線與前二者不同，在低溫100°C時有較大的膨脹，但是此之後先後有收縮、膨脹、再收縮的現象，直到800°C以後有明顯較大的膨脹，這是由於spinel的形成所為，最終熱膨脹率約為0.72%。從總膨脹量(凝固膨脹與熱膨脹之和)來看，Tanconvest, Rematitan plus和Titavest CB的總膨脹率分別為1.19%, 0.72%和0.72%

%，有文獻分別指出鈦金屬的鑄造收縮率在1~1.1%¹⁷⁾和1.8~2.0%左右¹⁸⁾，也有報告指出探討鑄鈦收縮與包埋材的補償問題不能按一般鑄造理論來計算¹⁹⁾。因此有必要進一步探討在快速加熱條件下，鈦鑄造物的尺寸精密度，來闡明專用鑄鈦包埋材應用快速加熱鑄鈦的鑄造性。

壓縮強度

圖 3 顯示二種專用鑄鈦包埋材的抗壓強度。在未加熱的條件下三種專用鑄鈦包埋材試片的抗壓強度都有隨時間延長而增大的傾向，Tanconvest 和 Rematitan plus 在 30 分鐘後試片的抗壓強度為 4.3 MPa 和 10.3 MPa，40 分鐘後的抗壓強度為 7.9 MPa 和 12.2 MPa，Titavest CB 30 分鐘後因強度極弱而無法測量，60 分鐘後的試片抗壓強度為 1.2 MPa 小於前二者。以三種不同包埋材相比較，加熱前的強度從大到小的順序為 Rematitan plus、Tanconvest、Titavest CB。

在加熱後的強度方面，不管加熱方式如何，Tanconvest 和 Rematitan plus 二種包埋材的燒成後抗壓強度均大於加熱前的強度，在加熱方式對包埋材強度的影響上，Tanconvest 的快速加熱型的強度值為 17.7~18.0 MPa，較大於傳統型的 15.4 MPa；Rematitan plus 方面，快速加熱型的強度值 13.8~14.8 MPa 與傳統型的 13.2 MPa 無明顯差別。觀察採用快速加熱條件時，延長加熱時間對試片強度的影響，Tanconvest 方面強度無明顯改變，對 Rematitan plus 來說可增加其強度。在 Titavest CB 上採用快速加熱時，因試片多處發生裂隙導致無法測量其強度。

按照一般鑄造理論而言，為了防止鑄模在開始加熱及脫蠟時發生破損和變形，以及鑄造時能抵抗瞬間熔融金屬的熱衝擊力、鑄造壓力和金屬鑄造物在冷卻收縮時對鑄模所產生的應力，包埋材在加熱前、

後都必須具有一定的強度。本研究中實施快速加熱條件的試片加熱前的抗壓強度雖然較傳統型的小，但是除 Titavest CB 以外，其他二種包埋材的強度值都在廠商提供的鑄鈦包埋材所擁有的抗壓強度的範圍之內，試驗中儘管放入電爐的時間以及在電爐中的加熱時間不相同，實施快速加熱型試片仍然可獲得比較大的燒成強度，其原因可能是由於本實驗選用的 Tanconvest 和 Rematitan plus 二種鑄鈦包埋材的黏接劑成分都屬於磷酸鹽系，所以在加熱過程中因磷酸鹽分解，其產物與其他物質生成新的鍵結而擁有比較大的強度的結果。

據文獻報告¹⁰⁾磷酸系包埋材的專用液體濃度的多寡與加熱前、後的抗壓強度沒有十分明顯的關係，本實驗結果也說明在加熱前及加熱後的強度之差異與液體濃度無一定關係，本實驗中因所使用的鑄鈦包埋材各自液體濃度不同，關於鑄鈦包埋材的專用液體濃度的多寡與加熱前、後的抗壓強度的關係，仍需進一步研究。

鑄模內部脫蠟之狀態

觀察鑄模內部脫蠟的狀態，顯示三種包埋材鑄模中的蠟型完全揮發，蠟型空洞部位表面光滑。在使用快速加熱的 Tanconvest 的鑄模上，可觀察到部分鑄模頂部或頂部連同上緣側方有裂痕、破損，導致包埋材脫落的現象，但其深度在 3~4 mm 左右，未波及到蠟型處；在 Titavest CB 鑄模可見多處裂隙；而在 Rematitan plus 鑄模良好，未觀察到以上情形。使用傳統型加熱法的三種包埋材鑄模均良好。

為了判斷鑄模在快速加熱時發生裂痕和破損的原因，將鑄模放入電爐後分別在加熱 5, 10, 15, 20, 25 分鐘時取出觀察，以確定裂隙發生的時間，經觀察發現：Tanconvest 及 Titavest CB 快速加熱鑄模發生裂痕的時間均在加熱 5 分鐘之內發生，之後再沒有改變，觀察加熱 5 分鐘後的鑄

表 1 鑄造結果

商品名	鑄造缺陷		
	快速鑄造	快速	傳統
Tanconvest	可能	2/3	3/3
Rematitan plus	可能	0/3	0/3
Titavest CB	可能	3/3	0/3

模內部情形，鑄模中蠟型已消失，但所佔空間鑄模表面呈現黑灰色，顯示蠟燃燒後殘留物的碳素尚未完全揮發去除。

文獻報告¹²⁻¹⁴⁾在採用快速加熱鑄造時，可因包埋材的強度和通氣性不良，導致包埋材發生破損的機率較大，分析本研究鑄模發生破損和裂痕的原因，Titavest CB主要是由於高溫加熱時，鑄模中水和蠟的急遽沸騰以及鑄模的強度不足而產生的裂隙；在 Tanconvest 雖然強度比 Titavest CB 較大，但其包埋材的通氣性不佳，急遽沸騰的水和蠟無法順利排出，而產生氣爆，使鑄模發生破損。因此，若使用 Tanconvest 和 Titavest CB 進行快速加熱鑄造，有必要改善二種包埋材的強度和通氣性。

鑄造物的情況

經過不同加熱方式鑄造的結果以及所得到的鈦鑄造物的情況可見表 1。在 Tanconvest 方面不管是採用快速還是傳統加熱方式，所得到的鑄造物中均有發生鑄造不完整之缺陷，證明上述分析鑄模破損之原因是該種包埋材的通氣性不良的判斷是正確的。此外，與傳統型鑄造物比較，觀察經過快速型之鈦鑄造物之表面情形色澤較黑，較粗糙，有明顯的燒結情形；Titavest CB 採用快速加熱方式，獲得的鑄造物邊緣均有不規則之缺陷，這是鑄模破裂之故；在 Rematitan plus 方面，可見到了形態完整的鈦鑄造物，鑄造物表面燒結狀況較 Tanconvest 輕，部分可見露出的金屬光澤，沒有鑄造缺陷情況，與傳統型鑄造物比較，未觀察到因加熱條件的不同有明顯的差異。

四、計畫成果自評

根據本研究上述的實驗結果，可以瞭解到部分商品鑄鈦包埋材的物理性能和鑄造性，討論和評估實驗結果後，結論為：

1.快速加熱鑄造方法可以縮短牙科鑄造操作程序所需時間，提高生產效率，降低製作成本（時間，能源，經費），是值得提倡的方法。關於快速加熱鑄造的方法以及其理論依據將會不斷地完善。

2.部分鑄鈦包埋材具有快速鑄鈦的可行性。

3.仍需解決的問題：值得提出的是，應用快速加熱方式時一部份鑄鈦包埋材鑄型的強度、通氣性、脫蠟時的狀態，尚存在一些問題，將會影響包埋材的鑄造性能，因此有必要加以改善。此外，對所得到的鈦鑄造物之表面性質和尺寸精密度等也有檢討的必要性。

本研究的內容是對鑄鈦包埋材的物理性質和鑄造性質等基本性質的探討，其成果對於瞭解牙科材料的基礎性質，一些鑄鈦包埋材的物理性質和鑄造性、鑄鈦技術、製成研究有很大的幫助。也對於研發新型鑄鈦包埋材很有幫助，研究者仍在進行此項研究的後續試驗和研究。由於試驗中使用的一些包埋材的原料的物性尚不清楚以及顆粒分佈等的問題有待解決，影響到配製新型包埋材的研究工作進度，研發包埋材的成果受到一定影響，研究者將繼續不懈努力，以達到預期的成果。

五、參考文獻

- [1] 平雅之：齒科鑄造用金屬としてのチタン，*QDT*，13:51-60,1988.
- [2] 井田一夫：ここまできたチタンの齒科鑄造，*QDT*，13:43-50,1988.
- [3] 井田一夫：チタンおよびチタン合金の技工，*齒科技工*，20（12）:1264-1276,1992.
- [4] 中村雅彦：チタン用鑄型材，井田一夫、三浦維四編，*チタンの齒科利用*，東京：*quintessence* 出版，1988.
- [5] Hamanaka,H and KDoi, H.: A state of titanium casting machine, *QDT Extra Issue*:19-23,1993.
- [6] Miyazaki, T.: Casting of titanium mold materials, *Proceedings 3rd international symposium on titanium in dentistry*: 31-39, 1995.
- [7] Takahashi, H., Nakamura, H., Iwasaki, N. et al.: Properties of Commercial Gypsum Bonded Dental Investments for Quick Heating, *J J Dent*

- Mater* 12(6): 714-723, 1993.
- [8] Takahashi, H., Nakamura, H. Motomura, K. et al.: Castings Obtained from Gypsum-bonded Investments for Quick Heating Method, *J J Dent Mater* 15(3): 202-209, 1996.
- [9] Ohtani, T., Nagano, F. Habu, N., Yan, M. et al.: Studies of short-time cast for titanium (part 1) Properties of dental investment for titanium with quick heating, *Society for titanium alloys in dentistry special issue* 10: 68-69. 1997.
- [10] Habu, N., Takahashi, H., Yan, M. et al.: Properties of a Phosphate-bonded Dental Investment for Quick Heating, *J J Dent Mater* 14(6): 681-690, 1995.
- [11] Yan, M., Takahashi, H., Nishimura, F. et al.: Comparison of Properties of a Phosphate-bonded Investment for Quick Heating, *J J Dent Mater* 16(5): 405-414, 1997.
- [12] Konstantoulakis E.: Marginal fit and surface roughness of crowns made with an accelerated casting technique, *J Prostet Dent* 1998.
- [13] Campagni WV, Reisbick MH, Jugan M. Acomparision of an accelerated technique for casting post-and-core restorations with conventional techniques, *J Prosthodont*, 2:159-166. 1998.
- [14] Schneidider RC. A one-appointment procedure for cast post and core restorations, *J Prostet Dent*, 71:420-422. 1994.
- [15] Habu, N., Yan, M., Iwasaki, N., Takahashi, H., Nishimura, F.: A challenge of short-time cast for titanium, *Society for titanium alloys in dentistry special issue* 9: 29-30. 1996.
- [16] Tonami, K., Ohtani, T., Habu, N., Yan, M. et al.: Properties of titanium casting obtained using short-time cast procedure, *J J Dent Mater* 16(Special Issue): 31, 1998.
- [17] Nishimura, F., Watari, F. et al.: Casting accuracy and shrinkage of titanium casting made with zirconia investment, *J J Dent Mater* 9: 850-857, 1990.
- [18] Takahashi, J. et al.: Castability and surface hardness of titanium cast plates obtained from experimental phosphate-bonded silica investment molds. *Dent Mater J*, 12: 238-244, 1993.
- [19] 都賀谷紀宏,ほか:チタン鑄造體の鑄造精密度に關する研究(II)—酸化膨脹型鑄型材を用いたTi鑄造體の精密度に影響する因子—, *J J Dent Mater* 15(Special Issue): 158-159, 1996.

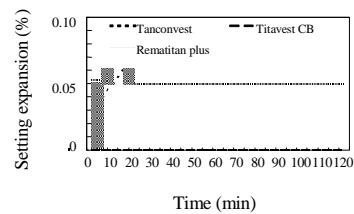


Fig.1 Setting expansion curves

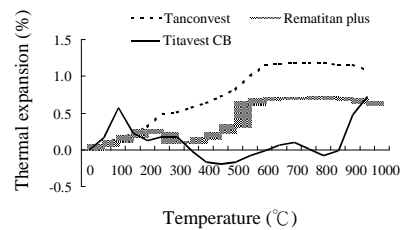


Fig.2 Typical thermal expansion curves

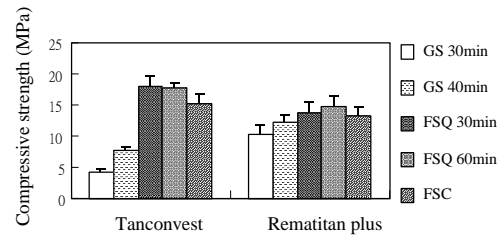


Fig. 3 Results of compressive strength
 GS: Green strength, FSQ: Fired strength with the quick-heating method,
 FSC: Fired strength with the conventional heating method

