

Dentální sádry a zatmelovací/formovací hmoty

Chemie a vlastnosti

Pavel Bradna, Antonín Tichý

pavel.bradna@lf1.cuni.cz, antonin.tichy@lf1.cuni.cz

Ústav lékařské biochemie a laboratorní diagnostiky,
Stomatologická klinika

1. lékařská fakulta, Univerzita Karlova, Praha, Česká republika

Praha 2022

Dentální sádry

Hlavní oblast použití: zhotovení modelů a forem

Způsob výroby sádry:

Tepelný rozklad/kalcinace přírodního sádrovce nebo
syntetického $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



Síran vápenatý dihydrát
(jednoklonný)

Sáran vápenatý β -hemihydrát
(kosočtverečný)

130-200°C

Anhydrity s nízkou pevností

Podle podmínek tepelného rozkladu (kalcinace) $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ vzniká pět typů dentálních sáder¹:

¹Rozdělení dentálních sáder dle ČSN EN ISO 6873 do pěti tříd podle pevnosti v tlaku a expanzi při tuhnutí

Rozklad v **otevřeném reaktoru**: β -hemihydrát (alabastrová sádra, Plaster of Paris, Typ 1 a 2, **nejmenší pevnost**)

Rozklad v přítomnosti vodní páry a tlaku v **autoklávu** - α -hemihydrát (**tvrdá** modelová sádra - stone, hydrokalová sádra, Typ 3)

Rozklad za **varu v přítomnosti CaCl_2** : α -hemihydrát (**supertvrde** sádry, denzit, die stone, Typ 4 a 5)

Stejné chemické složení, krystalografická modifikace (kosočtverečná), ale liší se tvarem, porozitou a velikostí krystalů



Rozklad bez
tlaku

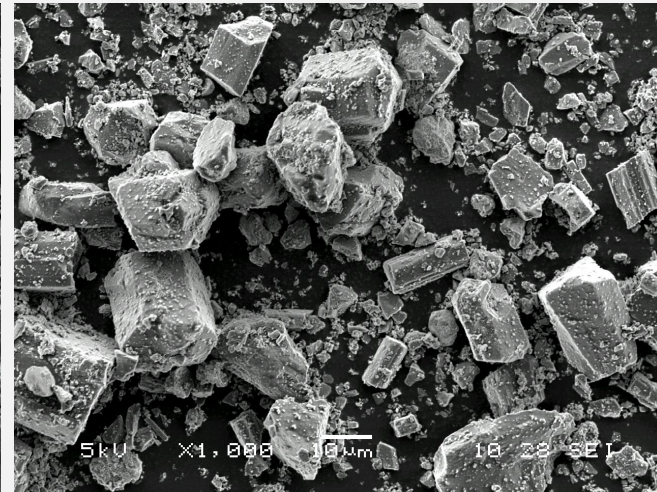
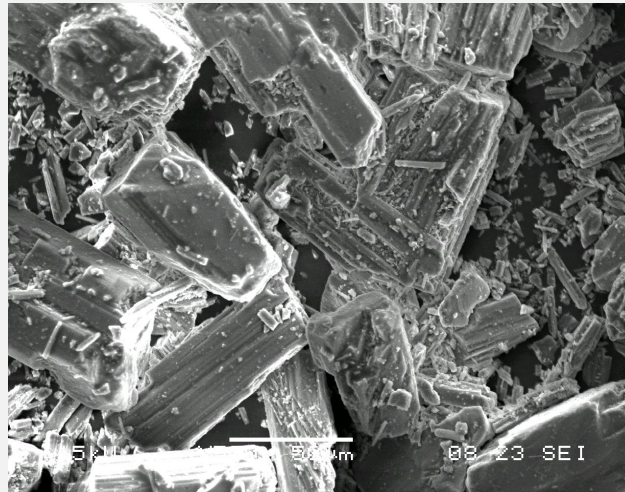
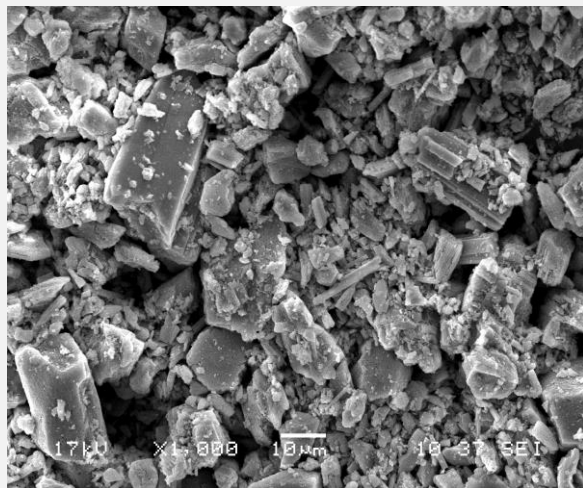
β -hemihydrát

(110-130°C)

Autokláv, H_2O

α -hemihydrát

Var suspenze v
přítomnosti CaCl_2



Alabastrová sádra

Drobné, nepravidelné
krystálky s **vysokou**
porozitou (houbovité)

Mísicí poměr **50-60 ml/100 g**

Tvrdá modelová sádra

Hrubé, jehlicovité **málo**
pórezní krystaly

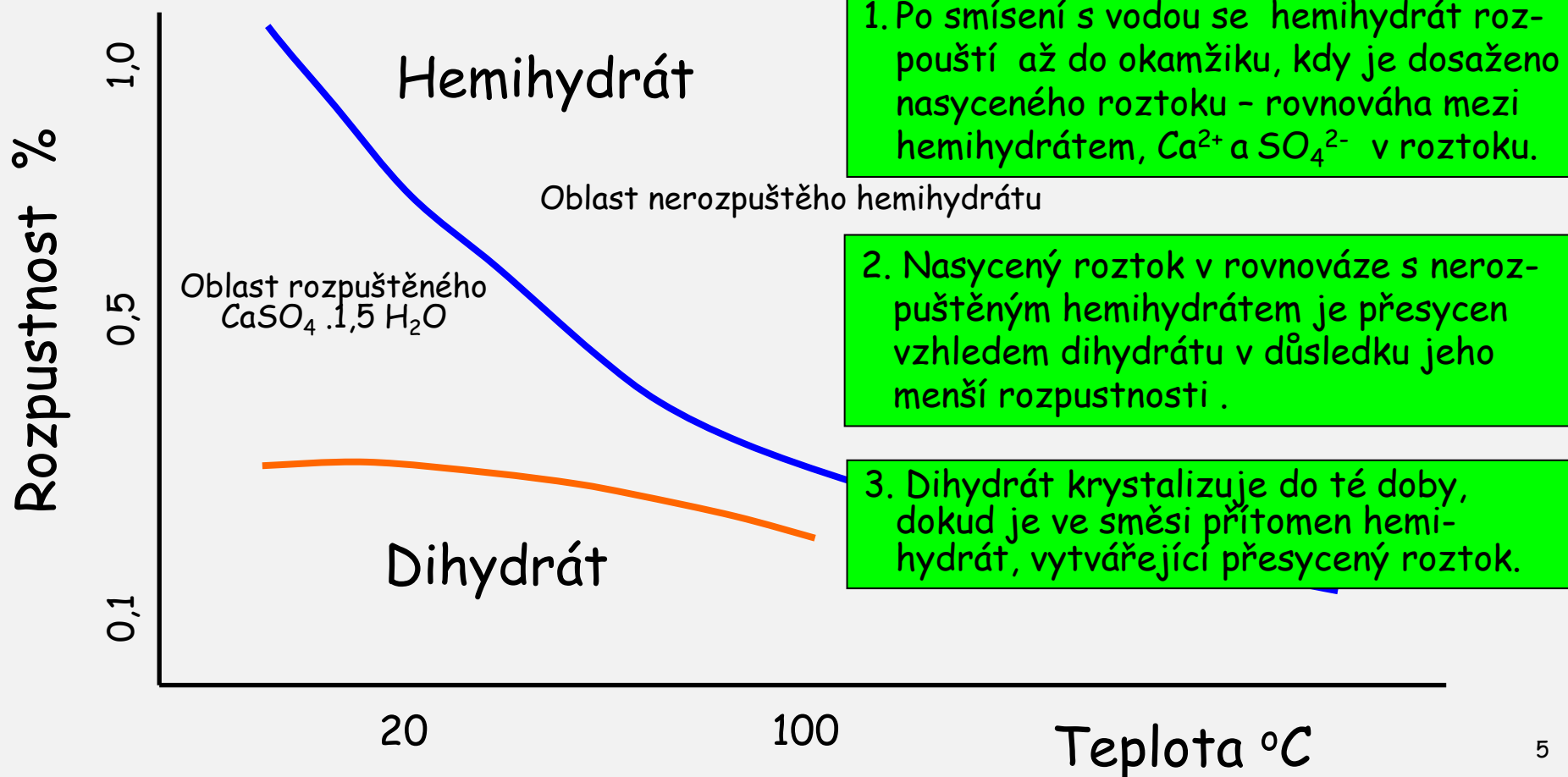
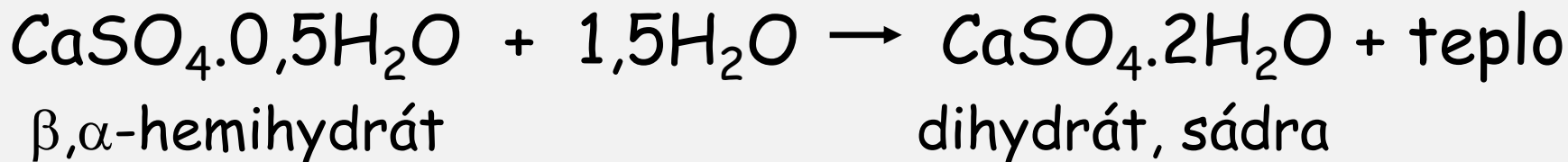
Mísicí poměr **30-35 ml/100 g**

Supertvrdá modelová sádra

Menší, pravidelné krystaly
s **malou porozitou**

Mísicí poměr **19-24 ml/100 g**

Reakce tuhnutí:



Vlastnosti sáder

1. Pseudoplastické chování

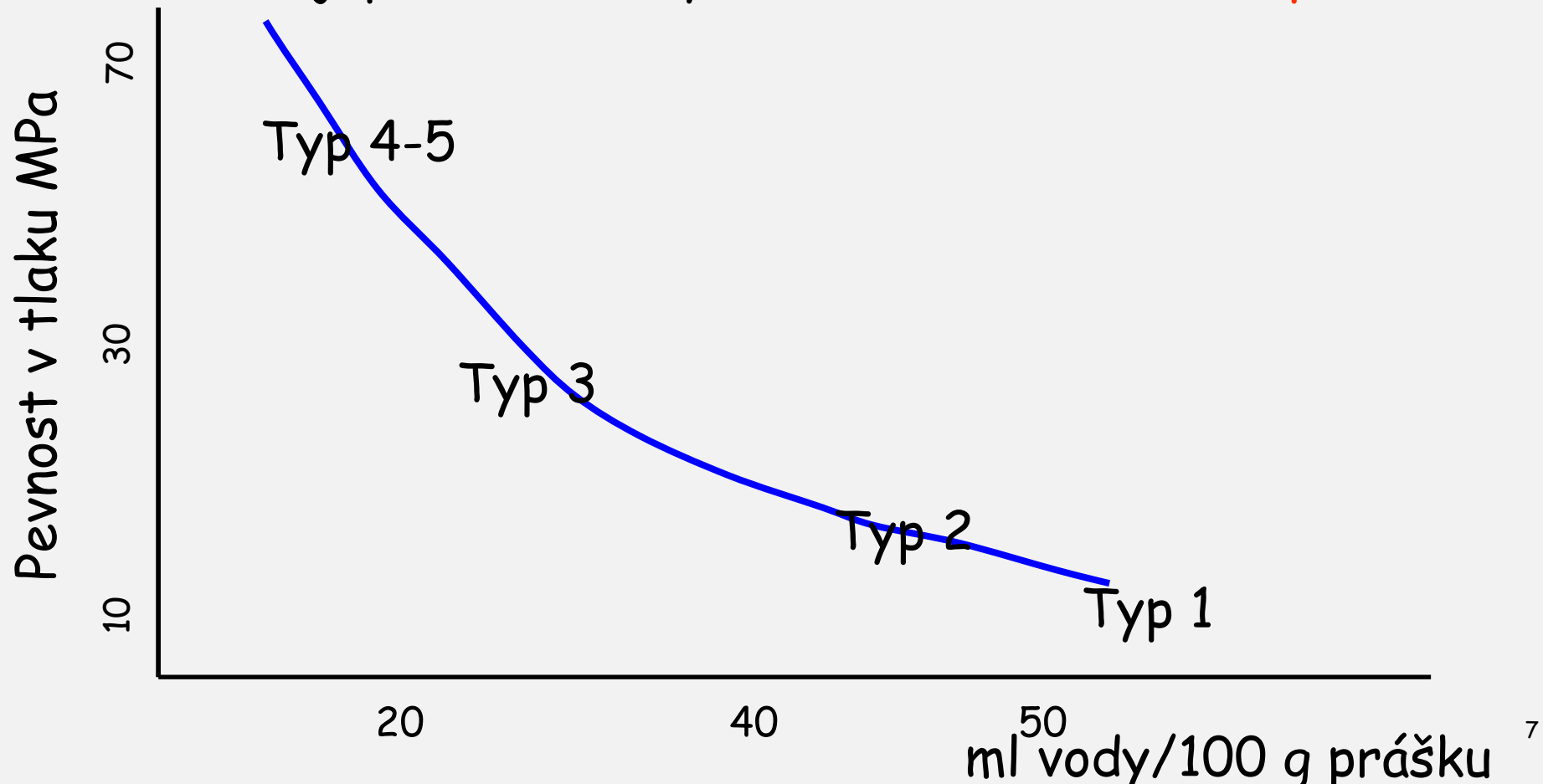
Pokles viskozity s rychlostí toku při míchání, třepání, vibracích snižuje viskozitu sádrové suspenze - lepší zatékavost



2. Pevnost

Teoretická spotřeba vody - 19 ml/100 g $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

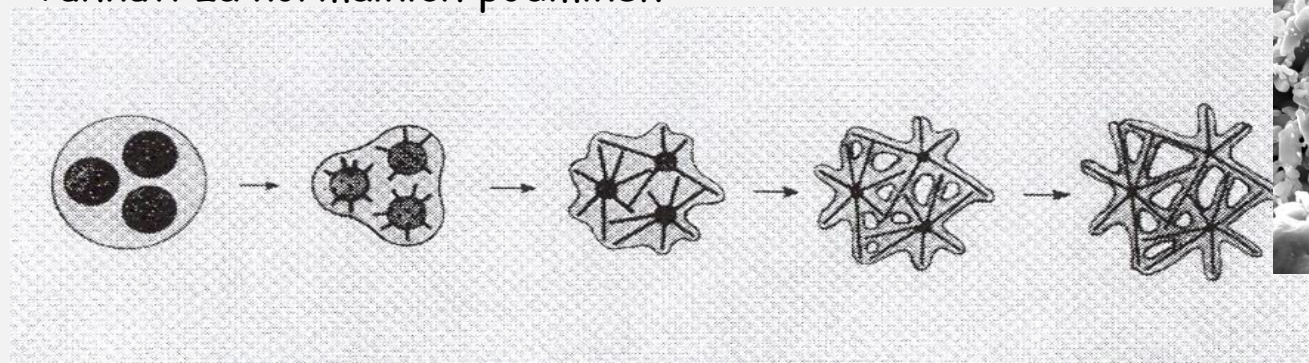
Nadbytek vody: po ztuhnutí se odpaří a zanechá **PÓRY** - zhoršují pevnost sádky (**menší hustota a větší porozita**)



3. Expanze při tuhnutí 0,1 - 0,3 lin. % teoreticky by měla sádra při tuhnutí kontrahovat - 2,4 lin. % (6,9 obj. %),

Silně protáhlé jehličkovité krystaly dihydrátu narůstají a vytváří zaklíněnou strukturu - odtlačují se a zvyšují objem sádry. Růst krystalků (a expanze) je omezována i vlivem povrchového napětí vody

Tuhnutí za normálních podmínek



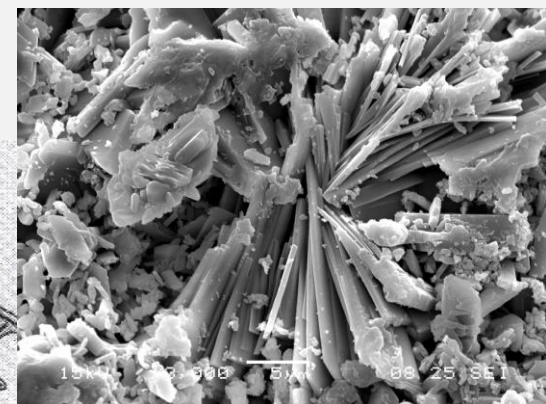
Výchozí
směs

Růst
krystalů

Těsný
dotyk
rostoucích
krystalků

expanze

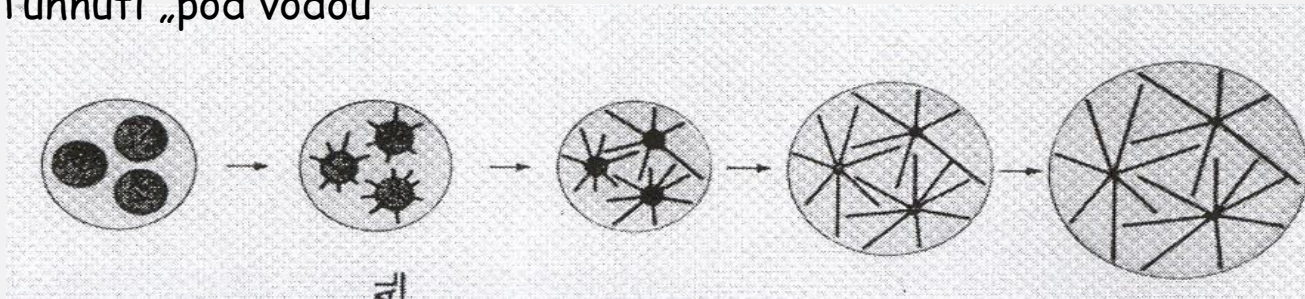
Končení
růstu



4. Hygroskopická expanze

Vzrůst expanze při tuhnutí při uložení tuhnoucí sádky ve vodě - **hygroskopická expanze** (5-6 násobná oproti expanzi při tuhnutí-ale obtížně kontrolovatelná-nepoužívá se) v důsledku krystalizace dihydrátu neomezované povrchovým napětím roztoku hemihydrátu.

Tuhnutí „pod vodou“



Výchozí
směs

Růst
krystalů

Těsný
dotyk
rostoucích
krystalků

expanze

Končení
růstu

Regulace průběhu tuhnutí sádry:

Urychlovače/akcelerátory tuhnutí sádry

K_2SO_4 - zvyšuje rychlost krystalizace dihydrátu a tím zvyšuje i rychlost tuhnutí sádry a snižuje expanzi při tuhnutí

Částice dihydrátu (sádry) působí jako nukleační zárodky a urychlují tuhnutí

Zpomalovače tuhnutí - retardéry

Borax, NaCl (při vyšších koncentracích), kyselina citronová - vylučují se na povrchu hemihydrátu jako soli méně rozpustné než sulfáty - „blokují“
rozpuštění hemihydrátu - prodlužují dobu tuhnutí a snižují expanzi tuhnutí

Zbytky dihydrátu v mísícím kelímku - nukleační zárodky -
akcelerují tuhnutí, zbytky alginátů **zpomalují** tuhnutí.

*Algináty, agar - váží se na hemihydrát - snižují jeho rozpustnost, kde inhibují
růst jeho krystalků*

Intenzivní a delší míchání - urychluje rozpouštění sádry, zvyšuje množství nukleačních center (rozpad krystalků dihydrátu) -
rychlejší tuhnutí.

Zlepšení vlastností sádrových modelů:

1. Zvýšení pevnosti a povrchové tvrdosti (odolnosti proti abrazi):

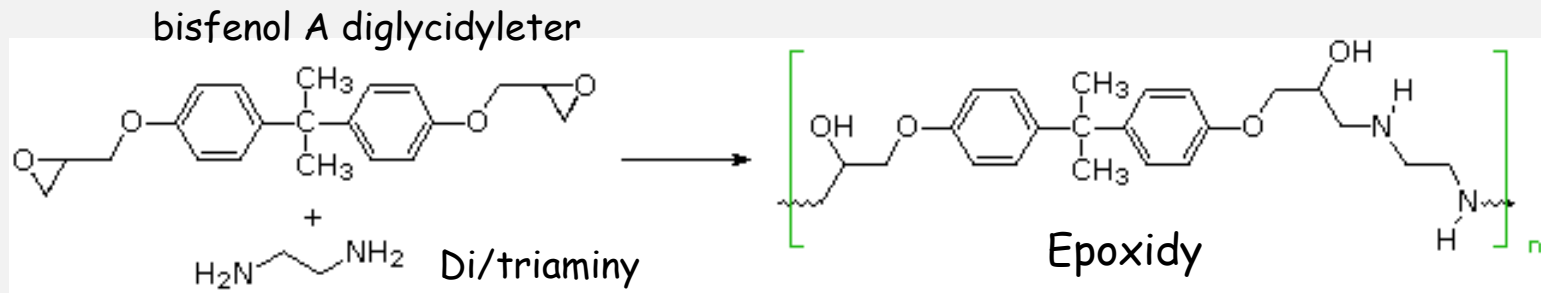
- Vysušení sádrového modelu
- Použitím koloidních solí SiO_2 (obsahují až 30 % SiO_2 ve vodě) k rozmíchání sádry

2. Zmenšení expanze při tuhnutí sádry (snižuje přesnost modelů):

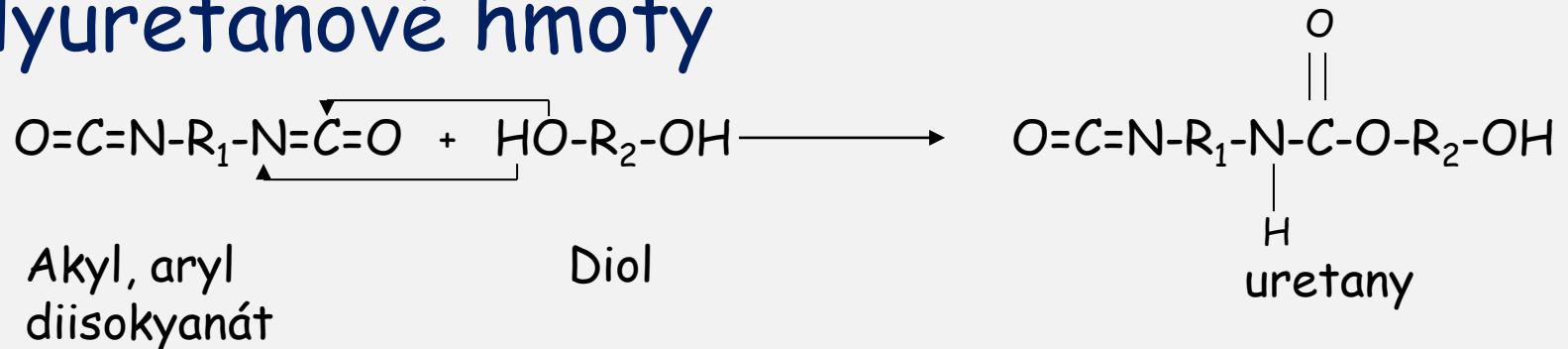
- dodržení mísicího poměru. Expanze se **zvyšuje** při a) zvýšeném množství vody použité k rozdělání sádry, b) rychlejším a delším mícháním - **zvyšuje se počet nukleačních zárodků v objemové jednotce sádry**
- omezením rizika hygroskopické expanze (po iniciálním zatuhnutí neukládat nebo nevystavovat sádrový model vodě), při jejímž nadbytku dochází ke snazší **krystalizaci jehličkovitých krystalků dihydrátu**
- **neomezované vlivem povrchového napětí vodného roztoku hemihydrátu**

Jiné typy modelových materiálů

Epoxidové modelové materiály



Polyuretanové hmoty



Vyšší pevnost a odolnost proti abrazi, výborná kvalita povrchu u epoxidových hmot, ale polymerační smrštění a někdy porézní povrch polyuretanových hmot.

Formovací/zatmelovací hmoty

Oblast použití: zhotovení licích forem

Hlavní požadavky:

1. Žáruvzdornost, mechanická odolnost licím tlakům, propustnost pro plyny

2. Kompenzace smrštění kovu od teploty jeho tuhnutí (teplota solidu) do teploty místnosti $\sim 23^{\circ}\text{C}$

Au slitina 1,5-1,8%, Ag-Pd 1,8-2,0%, Cr-Ni 1,7%, Cr-Co 2,2-2,6 %

Směr toku roztaveného
kovu

Vtok

Vtokový
kanálek

Odlévaný tvar

Expanzní
keramický
pásek

Ocelový
kroužek

Zatmelovací
hmota

Metoda ztraceného vosku

Složení:

1. Žáruvzdorné **expanzivní** plnivo (refractories)
2. Anorganické pojivo

Typy podle charakteru pojiva:

1. Sádrové formovací hmoty (gypsum-bonded investment materials) - lití nízko a středně tavitelných slitin, bod tání 900-1000°C, např. Au slitin

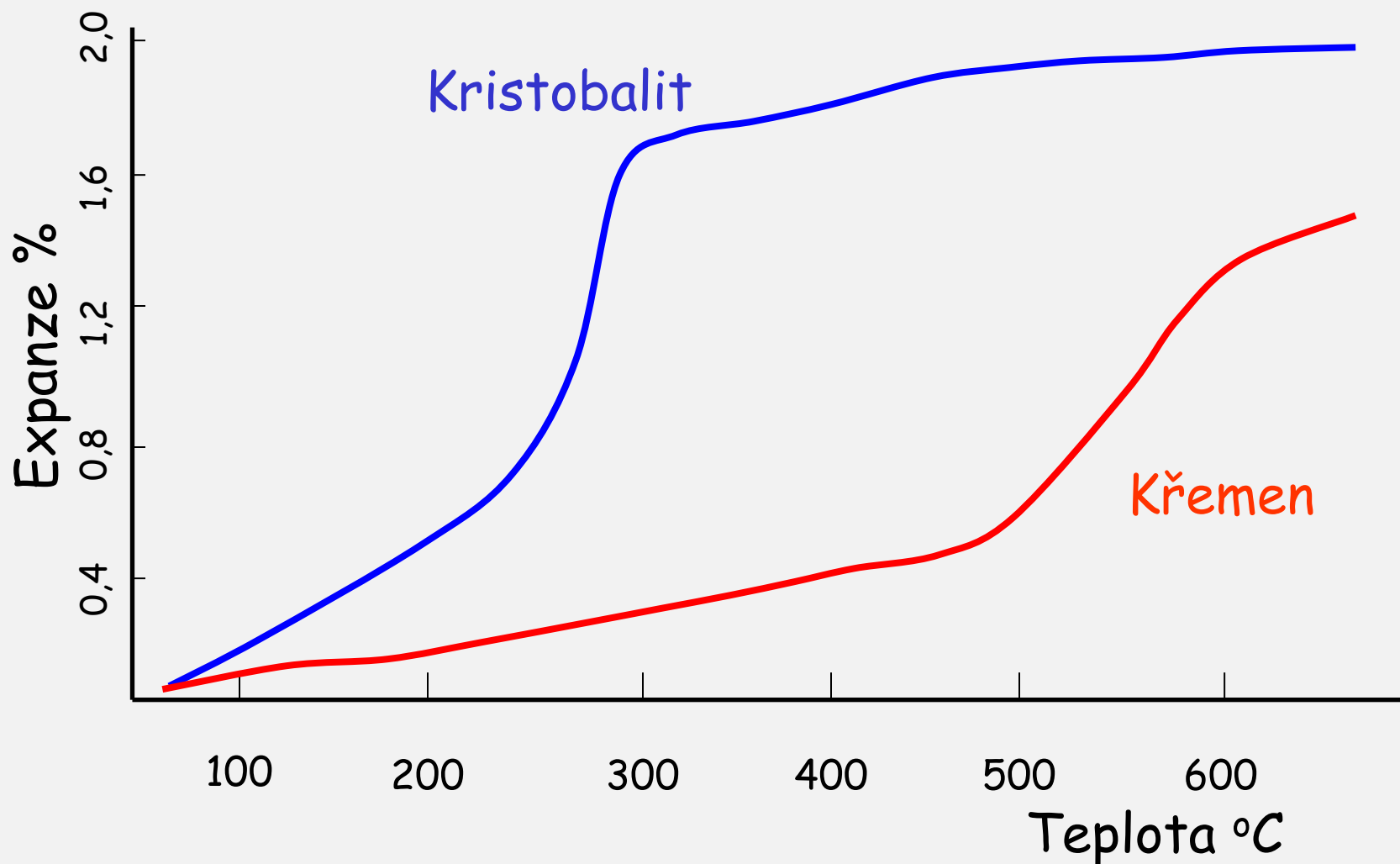
2. Fosfátové formovací hmoty (phosphate-bonded investment materials) - lití vysokotavitelných slitin, teplota tání nad 1100°C, např. Cr-Ni/Cr-Co, -Mo, Ag-Pd, atd.

Typy žáruvzdorných **expanzivních** plniv:

1. Kristobalit - přeměna z α na β modifikaci při 270°C (expanze 1,8 %)
2. Křemen - přeměna z α na β modifikaci při 575°C (expanze 1,4-1,5 %)

Modifikace SiO ₂	Kryst. soust	Teplota přechodu °C	Hustota g/cm ³
α -kristobalit	tetragonální	ca 220-270	2,33
β -kristobalit	kubická		2,20
α -křemen	trigonální	ca 550-570	2,65
β -křemen	hexagonální		2,53

Průběh tepelné expanze kristobalitu a křemene



Sádrové formovací hmoty:

Složení:

- α -hemihydrát $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ s vyšší expanzí při tuhnutí (0,3-0,5 %)
- Křemen, kristobalit
- Aditiva - regulátory tuhnutí a expanze při tuhnutí

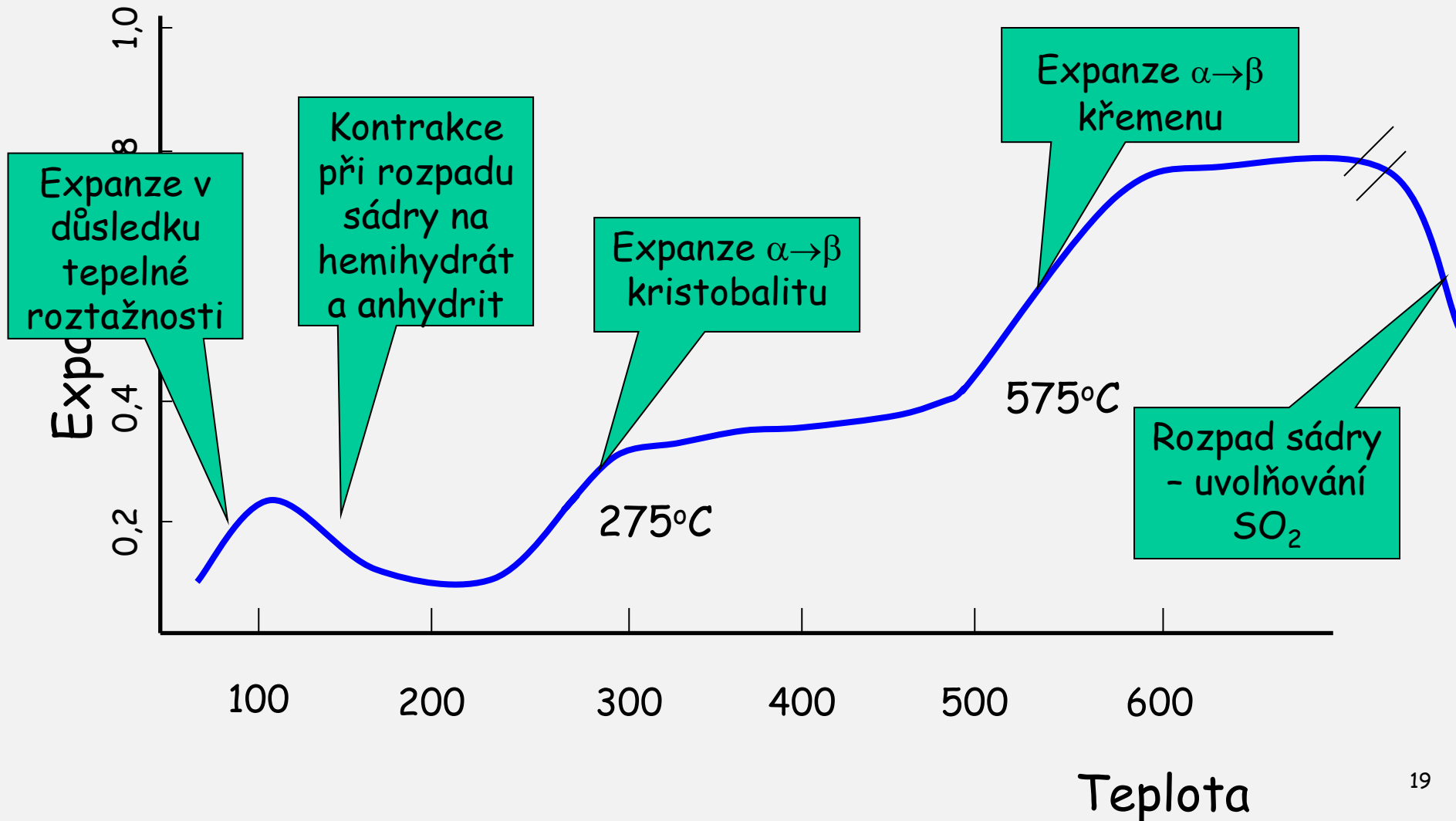
Reakce tuhnutí:



α -hemihydrát

sádra

Typický průběh rozměrových změn při zahřívání sádrových formovacích hmot

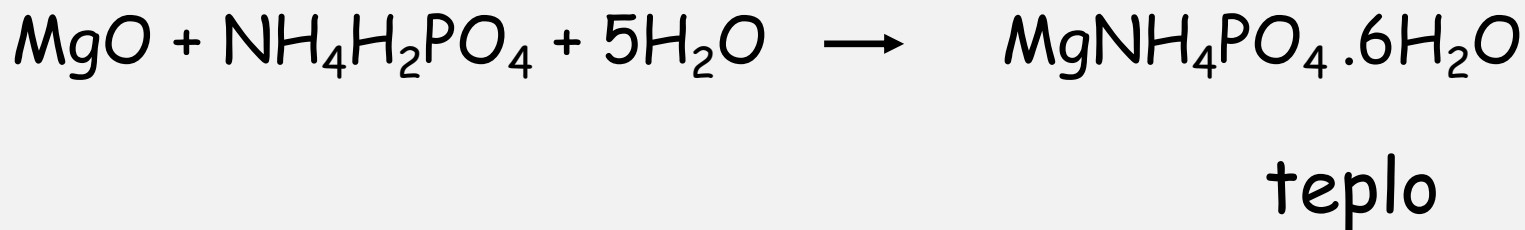


Fosfátové formovací hmoty:

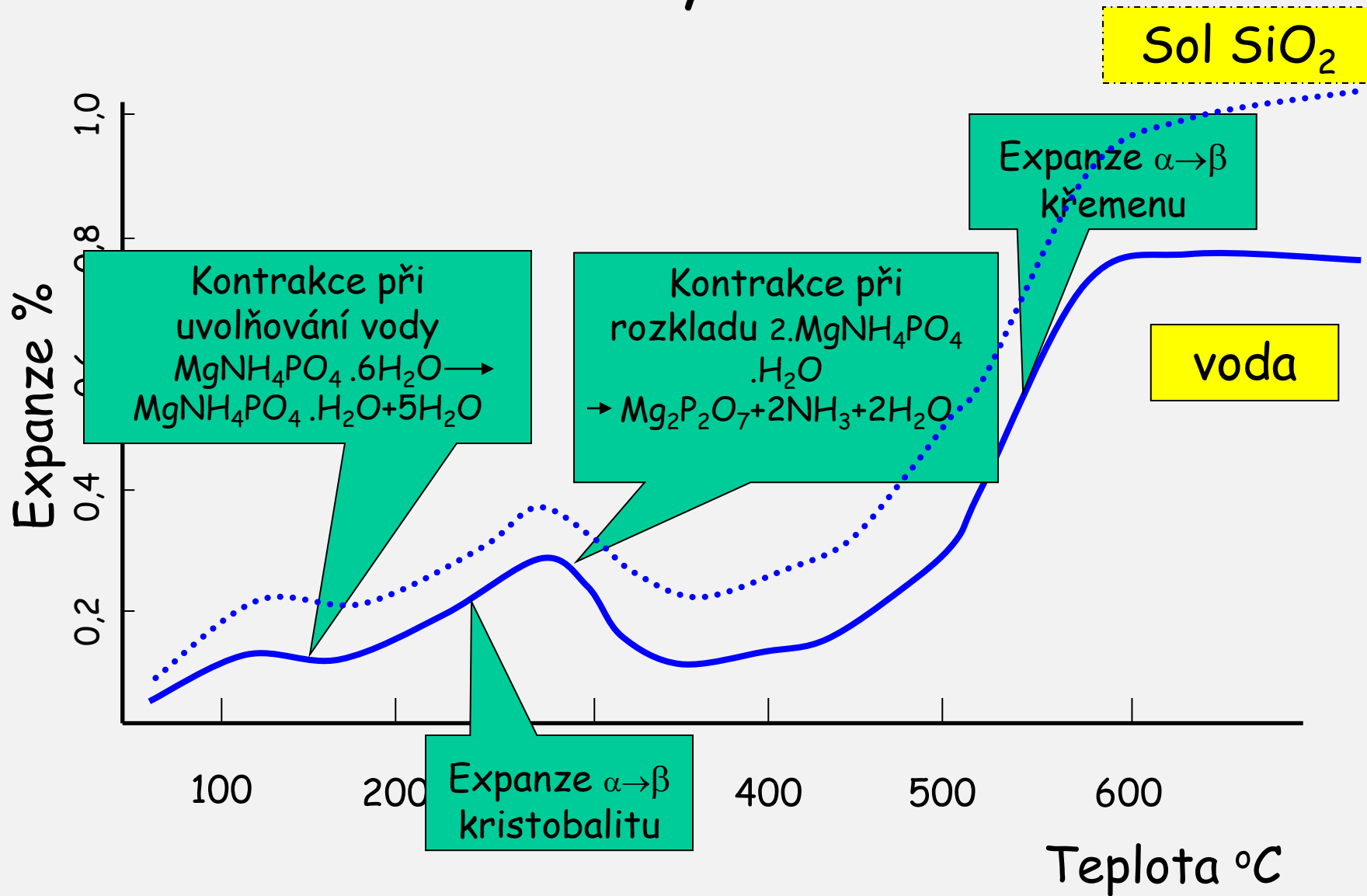
Složení:

- MgO , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
- Křemen, kristobalit
- Aditiva - grafit (omezení oxidace povrchu kovů)

Reakce tuhnutí:



Typický průběh rozměrových změn při zahřívání fosfátových formovacích hmot



Možnosti regulace expanze:

- Použití směsí kristobalitu a křemene (i pro snížení vnitřního pnutí při předehřívání forem)
- Rozmíchání s koloidním solem SiO_2