

Istraživanja koeficijenta linearnog termičkog rastezanja četiriju različitih vrsta fosfatnih uložnih materijala

Investigation of the Linear Thermal Expansion Coefficient of Four Different Types of Phosphat Investment Materials

Dragutin Komar
Biserka Lazić
Adnan Čatović
Tomislav Ivaniš
Ivo Baučić

Zavod za fiksnu protetiku
Stomatološkog fakulteta
Sveučilišta u Zagrebu

Sažetak

Besprijekorna struktura slitine i točnost fiksnoprotetskog rada uvjetovani su i fizikalno-kemijskim svojstvima materijala za ulaganje.

Svrha rada bila je istražiti polimorfno-transformacijske faze od kojih su uložni materijali sastavljeni, što je učinjeno s pomoću rendgenske difrakcijske raščlambe Philipsovim difraktometrom. Koeficijent linearnog termičkog rastezanja za istraživane uložne materijale dobivan je dilatometrom tipa "CHEVENARD". Istraživanje je obuhvatilo 4 vrste fosfatnih uložnih materijala: Uninvest 1 P (pokusna serija), Begoral, Zeusvest i Politerm C.

Rezultati su pokazali da najveći koeficijent termičke ekspanzije ima uložni materijal Begoral (1,13%), a najmanji Politerm C (0,99%). Materijali Politerm C i Zeusvest pokazali su gotovo podjednaka dilatometrijska svojstva.

Raščlambom difraktograma dokazana je velika količina niskotemperaturnih dijelova kvarca i kristobalita u uzorcima Zeusvest i Politerm C uložnog materijala.

Ključne riječi: uložne mase, dilatometrijska raščlamba, rendgenska difrakcijska raščlamba

Acta Stomatol Croat
1996; 181—187

IZVORNI ZNANSTVENI
RAD

Primljeno: 24. rujna 1996.
Received: September, 24.
1996.

Uvod i svrha rada

Besprijekorna struktura slitine i preciznost protetskoga rada značajni su čimbenici uspješne fiksnoprotetske terapije. Upravo te pretpostavke, uz stručnost terapeuta i zubnoga tehničara, posredno ovise i o fizikalno-kemijskim svojstvima materijala za ulaganje, što je znanstveni interes mnogih autora (1-10).

Lijevna šupljina nastala unutar lijevnog bloka pošto je odstranjen vosak mora biti pažljivo i točno povećana kako bi kompenzirala kontrakciju voska odnosno slitine koja nastaje njezinim hlađenjem na sobnu temperaturu (11). Ne zna se točno kolika je kontrakcija slitine, a publicirane vrijednosti kreću se u intervalu od 1,1 do 2,1%, tako da se vrijednost od

1,4% s odstupanjem od 0,2% smatra točnom za suvremene zlatne lijevne slitine (12).

Ukupna ekspanzija uložnog materijala predstavlja zbroj vezivne i termičke ekspanzije i ovisi o vrsti slitine. Dok je termička ekspanzija ovisna o sastavu uložnog materijala, iznos vezivne ekspanzije je promjenjiv i po navodima Lacya, Fukuija i Jendersena (13) ovisi o:

- broju omotača unutar lijevnog cilindra,
- položaju unutarnjih omotača,
- položaju uložnog izmodeliranog rada unutar lijevnog cilindra i
- odnosu mješanja praška i tekućine u pripremi uložnog materijala.

Istraživanjem vezivne ekspanzije novih fosfatnih materijala za ulaganje Jörgensen i Watanabe (14) zaključuju da se njezine vrijednosti kreću u rasponu od 0,03-0,05%, a termička je ekspanzija višestruko veća i kreće se i u intervalu od 1,54-1,85%, ovisno o uporabi kristalne vode ili otopine glicerola (5,10 ili 20%) za pripremu uložnog materijala.

Marsaw i sur. (6) potvrdili su navedene vrijednosti ekspanzije Breustedta i Lenza (15) odnosno Eichnera (16) dobivši linearne vrijednosti ekspanzije uložnih materijala u iznosima od 1,4 - 2,5%, ovisno o slitini iz koje će se lijevati protetski rad.

Temeljem rezultata vlastitih istraživanja mnogi autori (6,17,18,19) zaključuju da je zamjenom zlatnih slitina slitinama s vrlo malim udjelom zlata, ili pak onih koje u svojem sastavu uopće nemaju zlato, pred protetičare stavljen osobito važan problem glede odabira materijala za ulaganje. Lijevanje tih slitina obavlja se na znatno višim temperaturama čime je i njihova kontrakcija više izražena.

Dykema i sur. (12) također smatraju da se glavno pitanje u tehnici lijevanja odnosi na održavanje dimenzija izljevenog protetskog rada koji bi morao biti istovjetan početnom obliku. Slažu se s istraživanjima Mahlera i Brucea (11) i navode problem kontrakcije izmodeliranog voštanog objekta koja se u ovisnosti o vrsti voska kreće u iznosu od oko 0,5% linearno, dok kontrakcija slitine, ovisno o sastavu, iznosi 1,25 do 1,8%.

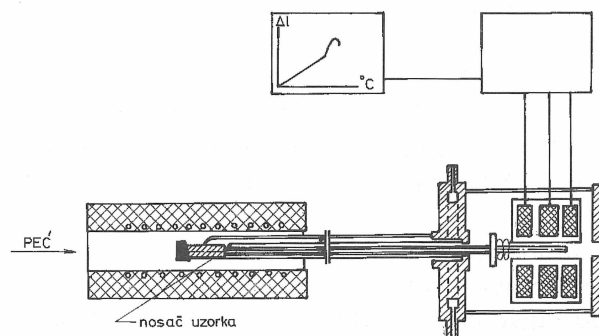
Svrha rada bila je istražiti koeficijent linearnoga rastezanja fosfatnih uložnih materijala dostupnih na našem tržištu, a osobita pozornost poklonjena je polimorfnim transformacijama faza od kojih su sastavljeni istraživani uložni materijali.

Uzorci i postupci

Ispitivanje je provedeno na četiri vrste fosfatnih uložnih materijala. To su:

- Univest 1 P (pokusna serija), Polident, Volčja Draga (Slovenija),
- Begoral, Bego (Njemačka),
- Politerm C, Polident, Volčja Draga (Slovenija) i
- Zeusvest, Zeus (Italija).

Za određivanje koeficijenta linearnoga toplinskog rastezanja i za dokazivanje postojanja pojedine kristalne faze u kompozitu, kojega zapravo predstavlja uložni materijal, korišten je diferencijalni dilatometar. Shema toga uređaja prikazana je na slici 1.



Slika 1. Diferencijalni dilatometar tipa "CHEVENARD"
Figure 1. A "CHEVENARD" differential dilatometer

Uređaj radi na načelu mjerenja razlike između promjene duljine ispitivanog uzorka i sustava građenog od piroslitine i kvarcnog stakla, a koje nastaje usljed toga što svako tijelo ima drugačiji koeficijent toplinskog širenja. Čitav sustav zagrijava se u istoj peći odabranom i konstantnom brzinom. Promjena duljine pripravka koja nastaje tijekom grijanja registrira se u obliku krivulje rastezanja.

U radu je upotrebljen diferencijalni dilatometar tipa "Chevenard". Za mjerenje rastezanja uzorka rabljena je "VHS" mjerna glava visoke osjetljivosti (300 puta povećava dobivene vrijednosti). Uzroci su se zagrijavali do temperature od 1100 °C uz brzinu zagrijavanja od 150 °C/h.

Masa svakoga pojedinog uzorka pripravljena je u vakumskoj miješalici i zatim je ulivena u kalupe štapičasta oblika dužine 50 mm i promjera 4 mm. Prema preporuci proizvođača uložnog materijala,

svaka je masa miješana u točno određenom omjeru praška i tekućine koja se primjenjuje za izradu radova od standardne zlatne slitine. Od svake vrste uložnog materijala pripravljeno je 10 uzoraka.

Keoficijent linearnoga toplinskog rastezanja (t) izračunat je temeljem dobivenih dilatometrijskih krivulja prema sljedećoj formuli:

$$t = \frac{T_2}{T_1} \frac{y_2 - y_1}{KL_0 (T_2 - T_1)} + t \text{ kvarcnog stakla}$$

T_2 i T_1 — temperature između kojih se izračunava koeficijent linearnog toplinskog rastezanja

y_1 i y_2 — visina ordinata pri temperaturi T_1 i T_2

K — konstanta mjerne glave (u ovom slučaju $VN = 142,88$)

KL_0 — početna dužina mjernog štapa izražena u mm

t — $0,55 \times 10^{-6}$ = koeficijent linearnoga toplinskog rastezanja kvarcnog stakla

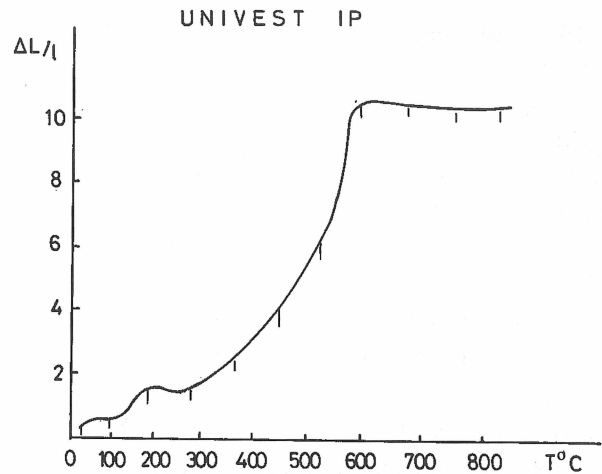
Za utvrđivanje kristalnih sastavnica, osobito onih koje doživljavaju polimorne transformacije u vezi s naglom promjenom koeficijenta linearnoga toplinskog rastezanja, odnosno s promjenom gustoće uzorka u ispitivanom temperaturnom intervalu, često je dovoljna samo krivulja rastezanja. No za faze kod kojih nema značajnijih i naglih promjena u strukturi, a koje su vezane za promjenu volumena uzorka, dilatometrijska ispitivanja nisu dovoljna. Stoga smo u ovome radu za identifikaciju faza postojećih u masama za ulaganje rabili i rendgensku difrakcijsku raščlambu.

Rendgenska difrakcija provedena je Philipsonim difraktometrom uz $CuK\alpha$ zračenje i grafitni monohromator. Uvjeti snimanja bili su:

- napon rendgenske cijevi 40 kV
- jakost struje 20 mA
- brzina brojača $1/2$ °/min
- brzina papira 5 mm/min
- područje snimanja 2 o 5 - 65°.

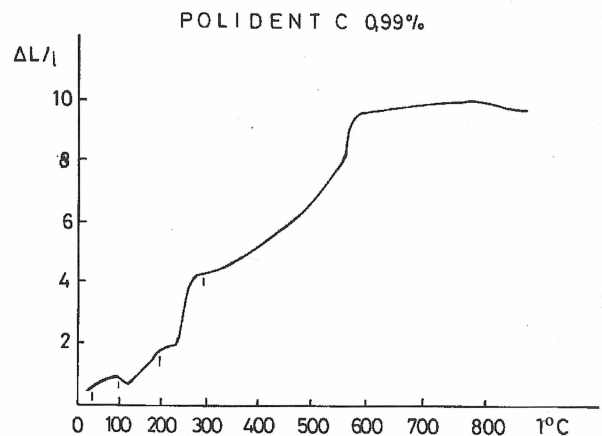
Rezultati i rasprava

Rezultati istraživanja fosfatnih uložnih materijala uočljivi su na dobivenim krivuljama toplinskog rastezanja istraživanih uzoraka i prikazani na slikama 2,3,4 i 5.



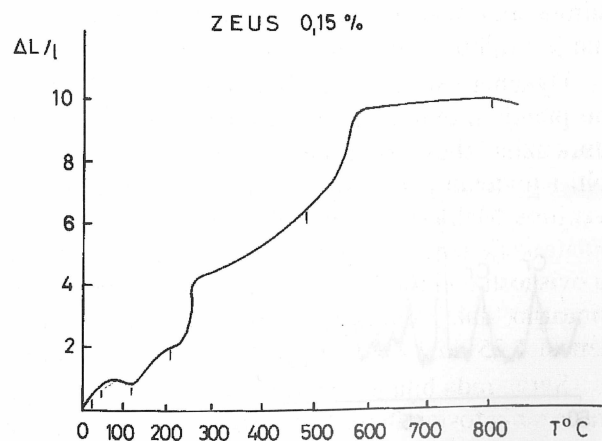
Slika 2. Krivulja toplinskoga rastezanja Uninvest 1 P

Figure 2. Heat expansion curve - Uninvest 1 P



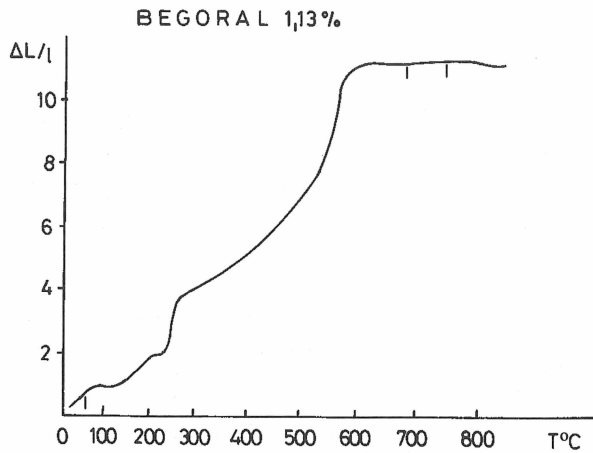
Slika 3. Krivulja toplinskoga rastezanja Politerm C

Figure 3. Heat expansion curve - Politerm C



Slika 4. Krivulja toplinskoga rastezanja Zeusvest

Figure 4. Heat expansion curve - Zeusvest



Slika 5. Krivulja toplinskoga rastezanja Begoral
Figure 5. Heat expansion curve - Begoral

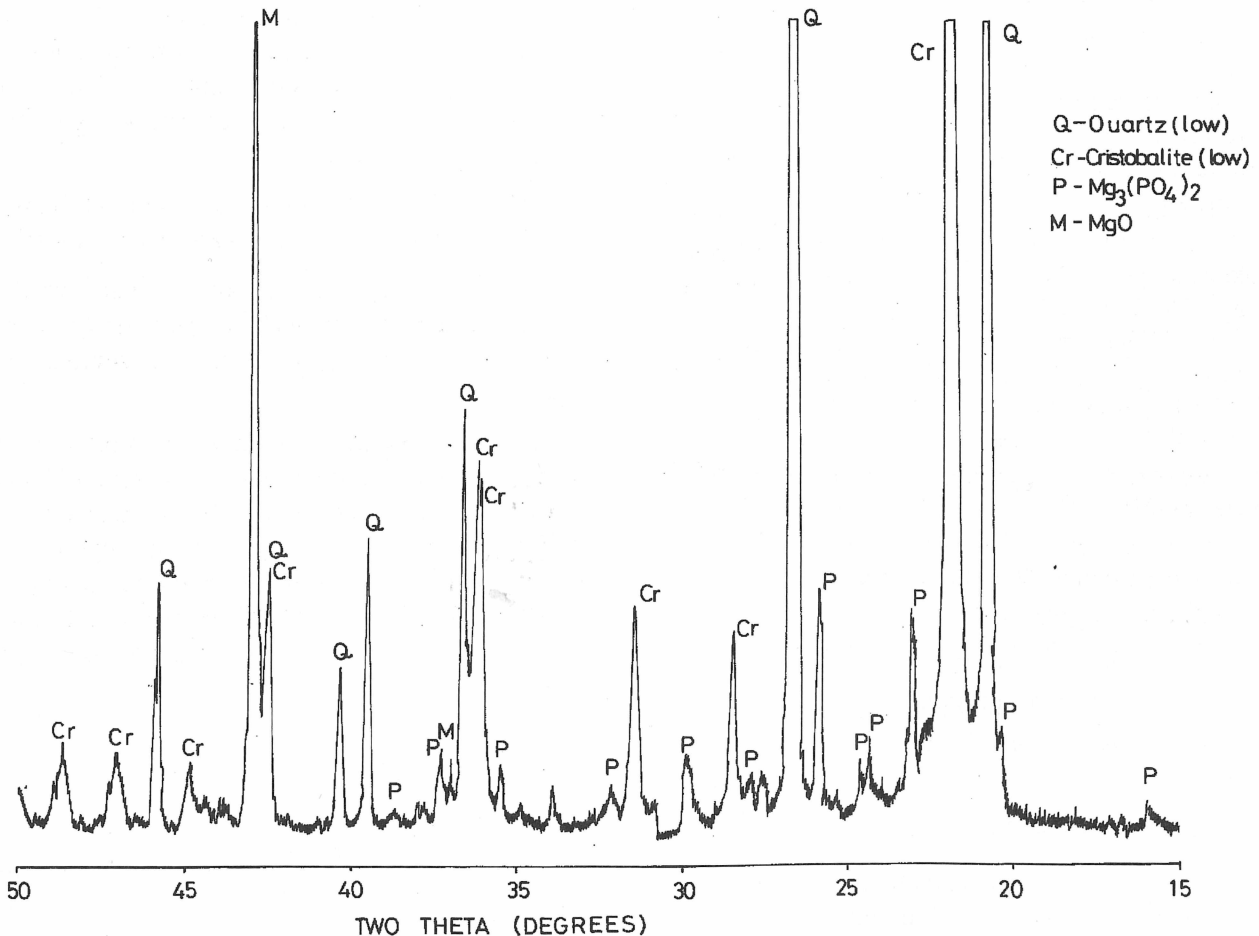
Izvršena ispitivanja i raščlamba dobivenih rezultata pokazuju da su uzorci Politerm C (slika 3) i Ze-

usvest (slika 4) gotovo identični uložni materijali s gotovo istim dilatometrijskim krivuljama. Uložni materijal Zeusvest ima neznatno veću ekspanziju (1,02%) u usporedbi s Politerm C (0,99%).

Uzorak Univest 1 P (slika 2) ne samo da ima veću ekspanziju (1,08%) nego mu je i dilatometrijska krivulja posve drugačijeg oblika. Najveći koeficijent toplinske ekspanzije ima Begoral s 1,13% (slika 5).

Raščlamba krivulja za uzorke Politerm C i Zeusvest pokazuje nagli rast u području od 200 do 300 °C, što je posljedica postojanja kristobalita u uzorcima uložnog materijala.

Kristobalit je na sobnoj temperaturi u svojem niskotemperaturnom (alfa) polimorfnom obliku, a od 200 do 300 °C transformira se u visokotemperaturnu (beta) modifikaciju s manjom specifičnom gustoćom.



Slika 6. Difraktogram
Figure 6. Diffractogram

Gustoća niskotemperaturnog kristobalita iznosi $2,33\text{g/cm}^3$, a visokotemperaturnog $2,21\text{g/cm}^3$ mjereno na temperaturi od $20\text{ }^\circ\text{C}$. Zato se tijekom transformacije povećava volumen elementarne čestice kristobalita što je posljedica promjene veličine kuta Si-O-Si veze.

Niskotemperaturni (alfa) kvarc je stabilan u temperaturnom području od $573\text{ }^\circ\text{C}$, kada se transformira u visokotemperaturnu (beta) kvarcnu fazu. Promjenom gustoće koja nastaje na temperaturi od $573\text{ }^\circ\text{C}$ porasti će i volumen kvarca.

Univest 1 P (slika 2) pokazuje slabo rastezanje do temperature od oko $230\text{ }^\circ\text{C}$, a u temperaturnom intervalu od 260 do $570\text{ }^\circ\text{C}$ kontinuirano, gotovo linearno rastezanje. Kod temperature od $573\text{ }^\circ\text{C}$ nastaje nagao skok ekspanzije vidljiv na dilatometrijskoj krivulji, što je rezultat transformacije niskotemperaturnog kvarca u visokotemperaturni.

Najveći udio kvarca kod ispitivanih uzoraka uložnih materijala sadrži Univest 1 P (slika 2), a Begoral (slika 5) sadrži obje faze - kvarc i kristobalit. Količina kvarcne faze kreće se u istim granicama kao kod uzoraka Politerm C i Zeusvest, ali je zato udio kristobalita veći tako da je i ekspanzija toga uzorka najveća i iznosi $1,13\%$.

Temeljem raščlambe dobivenih difraktograma (slika 6), rendgenskom difrakcijskom raščlambom dokazana je velika količina niskotemperaturnog kvarca (Q) i niskotemperaturnog kristobalita (Cr) u uzorcima Zeusvest i Politerm C. Dokazano je također da uzorci sadrže i mnogo manje količine MgO (M) i relativno malu količinu $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ (P) koji je nastao tijekom pripreme odnosno žarenja ispitivanih uzoraka, a što se na dilatometrijskoj krivulji ne može utvrditi.

Mali neoznačeni difrakcijski maksimumi pripadaju neidentificiranoj sastavnici koja postoji u manjoj količini, a najvjerojatnije je nečistoća u nekom od sastojaka koji tvore ispitivane uzorke.

Zaključci

1. Ispitivanja uložnih materijala pokazuju da su Politerm C i Zeusvest gotovo identični materijali, budući da su im dilatometrijske krivulje gotovo iste. Uložni materijal Zeusvest ima neznatno veću ekspanziju ($1,02\%$) u usporedbi s Politermom C ($0,99\%$).

2. Najveći koeficijent linearnoga rastezanja ima uložna masa Begoral $1,13\%$, a slijedi ga Univest 1 P s $1,08\%$.

3. Postotno izražavanje koeficijenta linearne termičke ekspanzije daje nam samo konačnu vrijednost produljenja ispitivanog uzorka (ekspanziju).

4. Kod materijala koji sadrže kristobalit uočljiv je nagli rast ekspanzije u temperaturnom intervalu od 200 do $300\text{ }^\circ\text{C}$.

5. Kod materijala koji u svom sastavu sadrže kvarc, u temperaturnom intervalu od 260 do $570\text{ }^\circ\text{C}$ rastezanje je gotovo linearno, a na temperaturi od $573\text{ }^\circ\text{C}$ nastaje nagao skok ekspanzijske krivulje, što je rezultat transformacije niskotemperaturnoga kvarca u visokotemperaturni.

6. Najveći udio kvarca sadrži uzorak Univest 1 P, a Begoral sadrži obje faze - kvarc i kristobalit.

7. Rendgenskom difrakcijskom raščlambom dokazana je velika količina niskotemperaturnoga kvarca i niskotemperaturnoga kristobalita u uzorcima Zeusvest i Politerm C.

8. Tijekom hlađenja odljevka protetskog rada veliku pozornost treba posvetiti postupnom hlađenju, osobito u temperaturnom intervalu između 300 do $200\text{ }^\circ\text{C}$: izrazite promjene volumena uložnog materijala u tome području mogle bi naglim zagrijavanjem ili pak naglim hlađenjem, prouzročiti da pukne lijevni blok i ošteti se odljevak protetskog rada.

**INVESTIGATION OF THE LINEAR THERMAL EXPANSION
COEFFICIENT OF FOUR DIFFERENT TYPES OF
PHOSPHAT INVESTMENT MATERIALS**

Summary

The fit alloy castings used in fixed prosthodontics is dependent on the physico-chemical features of the investment.

The aim of this study was to investigate the polymorphic transformation phases constituting the investment materials by X-ray diffraction analysis on a Philips diffractometer. The coefficient of linear heat expansion for the investment materials studied was obtained using a Chevenard dilatometer. The study was performed on four types of investment materials: Univest 1 P, Begoral, Politerm C and Zeusvest.

The highest coefficient of heat expansion was recorder for the specimen of Begoral (1.13 %), and the lowest for Politerm C (0.99 %). The Politerm C and Zeusvest materials were found to have almost identical dilatometric characteristics.

A large proportion of low temperature portion of quartz and cristobalite in the specimens of Zeusvest and Politerm C investments was demonstrated by the analysis of diffractograms.

Key words: investment materials, dilatometric analysis, X-ray diffraction analysis

Adresa za dopisivanje:

Address for correspondence:

Dragutin Komar
Zavod za fiksnu protetiku
Stomatološki fakultet
Gundulićeva 5
HR-10000 Zagreb

Literatura

1. SANTOS J F, BALLESTER R Y. Delayed "hygroscopic" expansion of phosphatebonded investment. Dent Mater 1987; 3:165-167.
2. DAVIS D R, KAWASHIMA S S, NGUYEN J H. Effect of ring length and diameter on effective radial setting expansion. Dent Mater 1990; 6:56-59.
3. LUK H W, DARVELL B W. Casting system effectiveness - measurement and theory. Dent Mater 1992; 8:89-99.
4. JÖRGENSEN K D, OKAMOTO A. Restraining factors affecting setting expansion of phosphate-bonded investment. Scand J Dent Res 1986; 94:178-181.
5. JÖRGENSEN K D, OKAMOTO A. Non - restraining factors affecting setting expansion of phosphate-bonded investment. Scand J Dent Res 1986; 94:77-81.
6. MARSAW F A, RIJK W G, HESBY R A, HINMAN R W, PELLEN G B. Internal volumetric expansion of casting investments. J Prosthet Dent 1984; 94:77-81.
7. IDA K, TOGAYA T, TSUTSUMI S, TAKEUCHI M. Effect of magnesia investments in the dental casting of pure titanium of titanium alloys. Dent Mater J 1982; 1:8-21.
8. DAVIS D R, KENNEDY M P. Xeroradiographic determination of affective setting expansion of cristobalite investment. Dent Mater 1990; 6:29-34.
9. ROSENTIEL S F, LAND M F, FUJIMOTO J. Contemporary Fixed Prosthodontics. St. Louis-Toronto- London: The C.V. Mosby Company 1988; 360-379.
10. MORI T, JEAN-LOUIS M, YABUGAMI M, TOGAYA T. The effect of investment type on the fit of cast titanium crowns. Aus Dent J 1994; 39:348-352.
11. MAHLER D B, BRUCE A. The influence of various factors on the effective setting expansion of casting investments. J Prosthet Dent 1963; 13:365-373.
12. DYKEMA R W, GOODACRE C J, PHILLIPS R W. Johnston's modern practice in fixed prosthodontics. Philadelphia: W.B. Saunders Company 1986; 158-170.
13. LACY A M, FUKUI H, JENDERSEN M D. Three Factors affecting investment setting expansion and casting size. J Prosthet Dent 1983; 49:52-58.
14. JÖRGENSEN K D, WATANABE A. A new phosphate bonded investment. Scand J Dent Res 1986; 94:182-184.
15. BREUSTEDT A, LENZ E. Stomatologische Wergsof-fkunde. Leipzig: Johan Ambrosius Barth 1985; 83-99.

16. EICHNER K. Zahnrtliche Werksoffe und ihre Verarbeitung. Heidelberg: Alfred Hthig Verlag 1974; 23-37.
17. WANG R R, FENTON A. Titanium for prosthodontic applications: A review of the literature. Quintessence international 1996; 27:401-408.
18. MOFFA J P, LUGASSY A A, GUCKES A D. An evaluation of nonprecious alloy for use with porcelain veneers. Part I. Physical properties. J Prosthet Dent 1973; 30:424-431.
19. GOODACRE C J. Palladium silver alloys. A review of the literature. J Prosthet Dent 1989; 62:34-37.