

Spezielle Ausblühungen auf Oberflächen von Gipsmodellen

P 24

W. Dittrich¹⁾, H. Jepsen²⁾ und Ch. Schwarte²⁾

Medizinisches Zentrum für Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde¹⁾ sowie Institut für Mineralogie, Petrologie und Kristallographie²⁾ der Philipps-Universität Marburg

Gips, $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, ist in den verschiedensten Bereichen, wie etwa in der zahnärztlichen Technologie, der Archäologie oder der Paläontologie, als Modellmaterial von Bedeutung. Als Ausgangssubstanz dient meist ein α -Subhydrat-Pulver $\text{CaSO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ mit x um 0,5, welches mit Wasser angereicht wird und so zu Gips abbindet.

An gewisse Eigenschaften dieser Gipse - z.B. Abbindeexpansion und Abbindezeit - werden definierte Anforderungen gestellt. Um diesen nachzukommen, werden der Ausgangssubstanz vom Hersteller Additive, bzw. Stellmittel, zugegeben, die das Abbindeverhalten möglicherweise in gewünschtem Maße modifizieren. Im Verlauf der Kristallisation des Gipses reichern sich im verbleibenden Restwasser die für den Einbau in seine Kristallstruktur inkompatiblen Bestandteile der Stellmittel immer weiter an. Ist der Abbindevorgang soweit fortgeschritten, daß sich aus dem Gipsbrei ein fester Gipskörper gebildet hat, verbleibt in diesem das Restwasser als Porenfüllung.

Die Gipsmodelle lagern in der Regel an Luft. Besitzt die umgebende Atmosphäre eine Luftfeuchtigkeit, die eine Verdunstung des Wassers zuläßt, tritt in den vorliegenden Kapillaren ein Lösungstransport zur Oberfläche des Gipsmodells ein. Dort setzt aufgrund des verdunstenden Lösungsmittels der Porenlösung eine weitere Konzentrationszunahme der gelösten Bestandteile ein. Beim Überschreiten ihres Löslichkeitsprodukts wachsen diese Bestandteile in Form von Ausblühungen auf der Modelloberfläche auf. Hierdurch werden wesentliche Qualitätsmerkmale, die Härte der Gipsoberfläche, ihre Maßhaltigkeit und ihre Detailwiedergabe in Mitleidenschaft gezogen.

In der Praxis ist Kaliumsulfat als Stellmittel von Bedeutung. Seine Anreicherung in der Porenlösung hat bei ihrer Verdunstung das Ausblühen eines Kalium-Kalzium-sulfathydrats $\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Syngenit, zur Folge [1].

Am Beispiel der Ausblühphase Syngenit werden Ergebnisse von Ausblühprozessen in ihrer zeitlichen Abfolge mittels Röntgenbeugung und Röntgenbeugung kombiniert mit Röntgenfluoreszenz verfolgt. Anhand von rasterelektronenmikroskopischen Studien wird die Morphologie der Ausblühungen und die Auswirkungen der ausgeblühten Kristallite auf Maßhaltigkeit und Detailwiedergabe des Modells diskutiert. Diese Beeinflussung der Syngenit-Ausblühungen durch Zusätze zum Anmachwasser wird gleichfalls behandelt. Auch wird die gravierende Beeinträchtigung der Härte der Gipsmodelloberflächen durch Ausblühungen im Detail beschrieben, und es werden Wege zur Verhinderung von Ausblühungen erörtert.

[1] Allmann, R., Dittrich, W., Lehmann, K. M. & Sondermann, U.: Die Kristallisation von Dentalgipsen an der Modelloberfläche. Z. Kristallogr. Suppl. 3 (1991) 6.

Notizen

G... *Dentalgipse 1996*

SPEZIELLE AUSBLÜHUNGEN AUF OBERFLÄCHEN VON GIPSMODELLEN

W. DITTRICH¹, H. JEPSEN² und CH. SCHWARTE²

Medizinisches Zentrum für Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde¹ sowie Institut für Mineralogie und Wissenschaftliches Zentrum für Materialwissenschaften² der Philipps-Universität Marburg

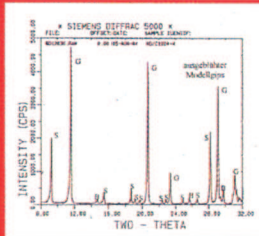
Einführung



REM-Foto einer ausgeblühten Modellgips-Oberfläche. Die Markierungen weisen auf die Bruchkante. Die Oberfläche ist nach vorne geneigt.

Gips, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ist in verschiedenen Bereichen, so in der Zahnmedizin, ein wichtiges Modellmaterial. Als Ausgangssubstanz dient meist ein Subhydrat-Pulver, $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ mit x um 0,5, welches mit Wasser angerührt zu Gips abbindet. Der Ausgangssubstanz werden vom Hersteller Additive zugegeben, um das Abbindeverhalten den Anforderungen der Praxis anzupassen. Die für das Kristallgitter des Gipses inkompatiblen Bestandteile der Additive reichern sich im Verlauf der Kristallisation in der verbleibenden Lösung immer weiter an. Ist der Abbindevorgang soweit fortgeschritten, daß sich aus dem Gipsbrei ein fester Gipskörper gebildet hat, verbleibt in diesem die Restlösung als Porenfüllung.

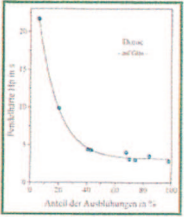
Lagert das Gipsmodell in einer Atmosphäre, die eine Verdunstung des Wassers zuläßt, tritt im Porenraum ein Lösungstransport zur Oberfläche des Gipsmodells ein. Dort tritt dann aufgrund des verdampfenden Wassers eine weitere Konzentrationszunahme der gelösten Bestandteile ein. Beim Überschreiten des Löslichkeitsprodukts wachsen diese Bestandteile als **Ausblühungen** auf das Modell auf.



Diffraktogramm (CuKα) einer Modellgips-Oberfläche. Neben Gips (G) und Bassanit (B, Subhydrat mit $x=0,5$) tritt ausgeblühter Synginit (S) auf.

Härte an der Oberfläche

Häufig dienen Gipsmodelle als Arbeitsgrundlage für Nachbildungen. In diesen Fällen wird insbesondere die Oberfläche des Modells mechanisch stark beansprucht. An solche Oberflächen ist also die Forderung einer möglichst hohen Härte zu richten. Zur Messung einer solchen Härte bietet sich die **Pendelkloerometrie** als Methode der Wahl an. Nebenstehendes Diagramm zeigt den extremen Abfall der Pendelhärte mit zunehmendem Anteil von Ausblühungen an der Oberfläche. Der Anteil dieser Ausblühungen wurde mittels Röntgenbeugung bestimmt.



Ausblühungen haben sowohl Auswirkungen auf die Maßhaltigkeit und Detailwiedergabe als auch auf die Härte an der Oberfläche des Modells.

An diese Modelleigenschaften sind aber höchste Anforderungen zu stellen.

Unter Ausblühungen werden hier kristalline Substanzen auf verfestigten Grenzflächen verstanden, deren Nährphase aus dem Volumen des von den äußeren Grenzflächen umschlossenen Feststoffs stammen und dort aufgewachsen sind. Als Transportmedien werden in der Regel wässrige Lösungen angesehen.

In der Praxis ist Kaliumsulfat als Additiv von großer Bedeutung. Seine Anreicherung in der Porenlösung hat bei ihrer Verdunstung das Ausblühen von Synginit, $\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, zur Folge. In dieser Studie wird an diesem Beispiel der **Ausblühungsprozess**, die **Morphologie** der ausgeblühten Kristallite sowie deren Auswirkungen auf die **Härte an der Oberfläche** untersucht.

Maßhaltigkeit und Detailwiedergabe

Für die Paßgenauigkeit eines Zahnersatzes ist die Maßhaltigkeit des Modells erste Voraussetzung. Durch alle Kristallisationsprozesse, die sich nach der Verfestigung des Gipskörpers an seiner Oberfläche ereignen, wird auch seine Formtreue negativ beeinflusst. Das Foto oben links zeigt das Aufwachsen von ausgeblühten Kristalliten auf die vormalige Modelloberfläche. Auch die Wiedergabe von Details wird durch Ausblühungen stark beeinflusst. Nebenstehendes Foto zeigt, wie eine Kerbe durch Ausblühungen fast vollständig überwachsen wurde.



Experimente

Der Ausblühungsprozess

Zum Studium des Ausblühungsprozesses wurde ein Meßplatz benutzt, der es erlaubt, simultan Informationen zu gewinnen:

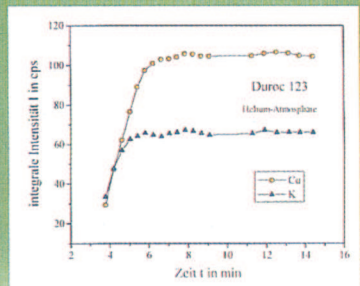
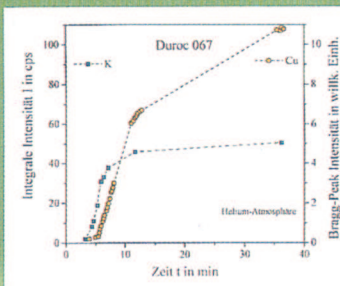
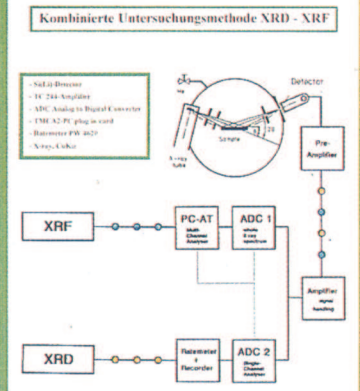
- zu den an der Probenoberfläche erscheinenden Bestandteilen der Porenlösung,
- zu deren Anreicherung im oberflächlichen Lösungsfilm,
- zur Bildung der kristallinen Ausblühphase bei Überschreiten des Löslichkeitsproduktes.

Nebenstehendes Blockbild verdeutlicht den prinzipiellen Aufbau.

Unten: Verschiedenes Ausblühverhalten zu Beginn.

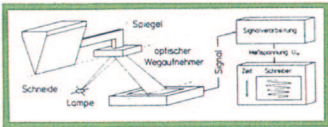
Links: Die Fluoreszenzstrahlung vom Kalium (XRF) erscheint vor dem Bragg-Peak vom Synginit (XRD).

Rechts: Der Bragg-Peak des Synginit und die Kalium-Fluoreszenzstrahlung erscheinen zur gleichen Zeit.

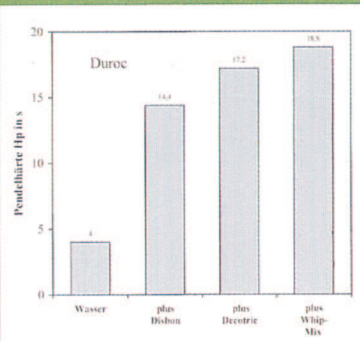


Die Pendelhärte

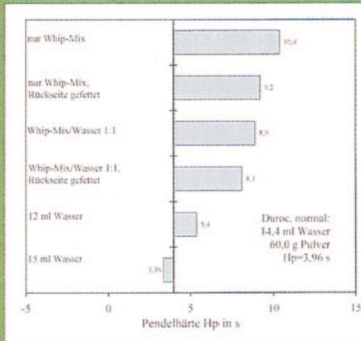
Der experimentelle Aufbau zur Messung der Pendelhärte ist in der untenstehenden Abbildung skizziert. Das schwingende Pendel liegt mit seiner Schneide auf der Oberfläche des Gipskörpers auf. Seine Lage wird - wie dargestellt - von einem optischen Wegaufnehmer registriert, in ein elektrisches Signal umgesetzt und von einem U_t-Schreiber zeitabhängig festgehalten. Als Pendelhärte H_p gilt die Zeit t , in welcher die Schwingungsamplitude des Pendels von einer gemittelten Anfangsamplitude auf die Hälfte abgeklungen ist.



Durch Modifikation des Anmachwassers mit Hilfe kommerzieller Zusätze sind extreme Härtesteigerungen an der Oberfläche zu erreichen. - Unterdrückung der Ausblühungen! -



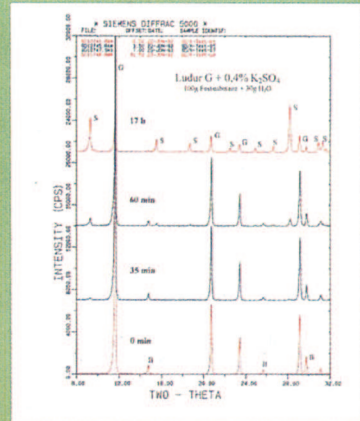
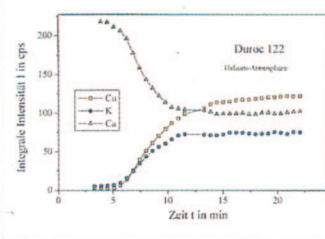
Die Änderung der Pendelhärte von Duroc-Gipsen durch Modifikation von dem Verhältnis: Anmachwasser zu ausgewähltem Zusatz. - Je geringer der Wasseranteil desto höher die Härte! -



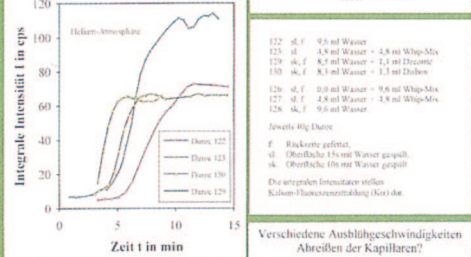
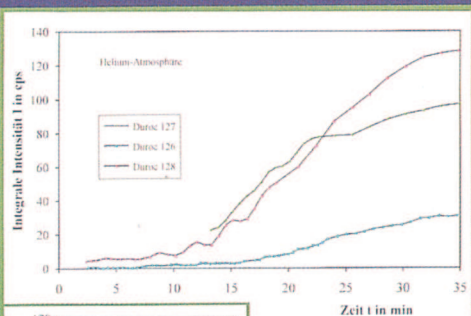
Exemplarische Ausblükkurven von zwei Dentalgipsen.

Rechts: XRD-Messungen. Die Diffraktogramme (CuKα) wurden an einem Gips erstellt, der unter Raumbedingungen lagerte. Die erste Messung erfolgte direkt nach der Abnahme vom Abformmaterial (0 min). Die Serie umschließt das Ausblühverhalten unter realen Trocknungsbedingungen.

Links: XRF-Messungen. Der Abfall im zeitlichen Verlauf der Intensität der Ca-K-Fluoreszenzstrahlung gegenüber dem Anstieg der Intensität der K-Fluoreszenzstrahlung und des Synginit-Bragg-Peaks macht deutlich, daß sich der Synginit auf die Gips-Oberfläche auflagert.

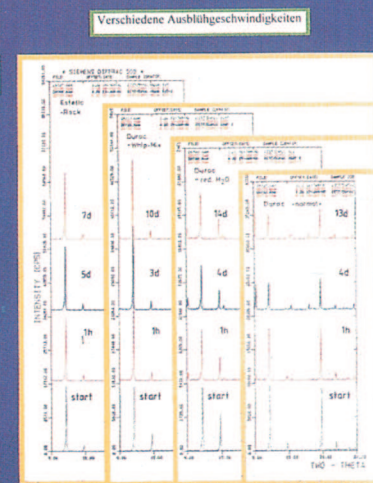


Diskussion



Die Kristallisation der Ausblühungen muß in das Modellvolumen verlagert werden!

Zum Aufbau des Meßplatzes für die XRD/XRF-Untersuchungen wurden vom Fachbereich Physik der Philipps-Universität dankenswerter Weise die verschiedensten Bauteile zur Verfügung gestellt.



Einflußnahme auf die Porenlösung!

Die Trocknung des Gipsmodells muß über die Gasphase erfolgen!

Alle REM-Fotos wurden an dem Rasterelektronenmikroskop des Instituts für Geologie und Paläontologie der Philipps-Universität Marburg angefertigt, wofür an dieser Stelle herzlich gedankt sei.

