

THẠCH CAO

Bài Giảng cho Sinh Viên Răng Hàm Mặt
Trường Đại Học Trà Vinh

NGND, GS BS Hoàng Tử Hùng
tuhung.hoang@gmail.com
www.hoangtuhung.com

MỤC TIÊU

Sau khi nghiên cứu bài này, sinh viên có thể:

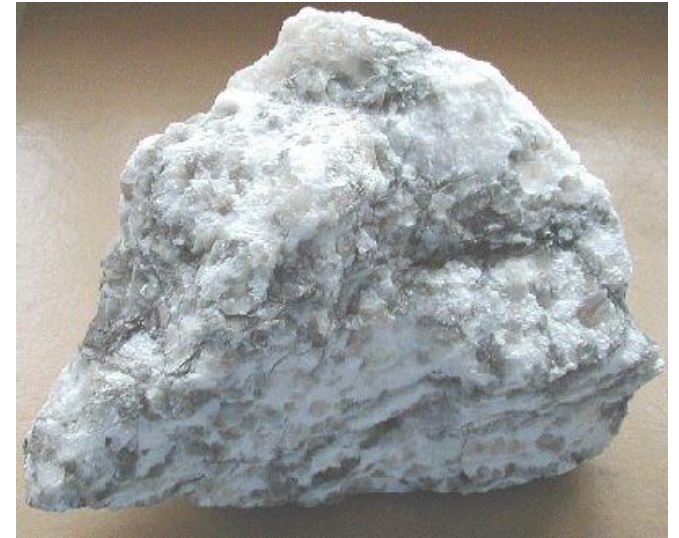
1. Trình bày được nguồn gốc thạch cao và thạch cao nha khoa
2. Trình bày được phương pháp điều chế thạch cao nha khoa,
phân biệt được hemihydrat α và hemihydrat β
3. Kể tên ba giả thuyết về hiện tượng đông của thạch cao nha khoa
4. Trình bày được cách kiểm soát thời gian đông của người sử dụng và
phân tích ưu nhược điểm
5. Kể tên và công dụng của năm loại thạch cao nha khoa

MỞ ĐẦU

Trong tự nhiên, thạch cao (gypsum) là một khoáng vật trầm tích hay phong hóa rất mềm, thành phần là muối canxi sulfat ngậm 2 phân tử nước (Dihydrat Sulfat Calcium, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), khối lượng riêng 2,31-2,33 g/cm³.

Dạng tinh thể trong suốt hay trắng đục

Dạng vô định hình có màu trắng đục, nâu, vàng, xám ... do lẫn các tạp chất.



Trong công nghiệp, kỹ thuật, xây dựng, mỹ thuật..., thạch cao được sử dụng khá phổ biến:

Khoáng thạch cao nung ở $\sim 150^\circ\text{C}$ $\rightarrow$ "thạch cao khan":

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (thạch cao khan) + $1,5\text{H}_2\text{O}$ (dưới dạng hơi).

Nghiền Thạch cao khan thành bột, trộn với nước → vữa thạch cao.

Đổ khuôn, đợi ninh kết:

→ thủy hóa lại là $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + một phần chưa thủy hóa ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) nhận được sản phẩm thạch cao màu trắng có cường độ và độ ổn định nhất định

Thạch cao được sử dụng phổ biến trong

- Xây dựng: trần, vách, gạchchi tiết trang trí...
- Tạo hình: làm khuôn, tượng, gốm sứ...
- Công nghệ đúc: đúc đồng, nhựa...
- Các vật liệu xốp để lọc nước...
- Y tế: bột bó, khuôn để chế tạo chi giả, nha khoa

THẠCH CAO NHA KHOA

Giới thiệu chung

Thạch cao dùng trong nha khoa được điều chế từ calcium sulfate dihydrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) gần như tinh khiết, Thạch cao là chất được sử dụng rất phổ biến trong nha khoa, thường gọi là plaster hay stone.

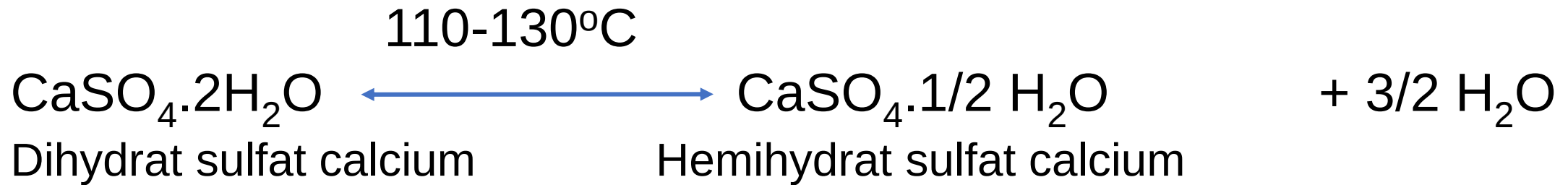
Công thức hoá học: $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ (Hemihydrat Sulfat Calcium)

Thạch cao nha khoa có dạng bột. Có hai loại thạch cao nha khoa ứng với hai mức độ tinh thể hoá khác nhau:

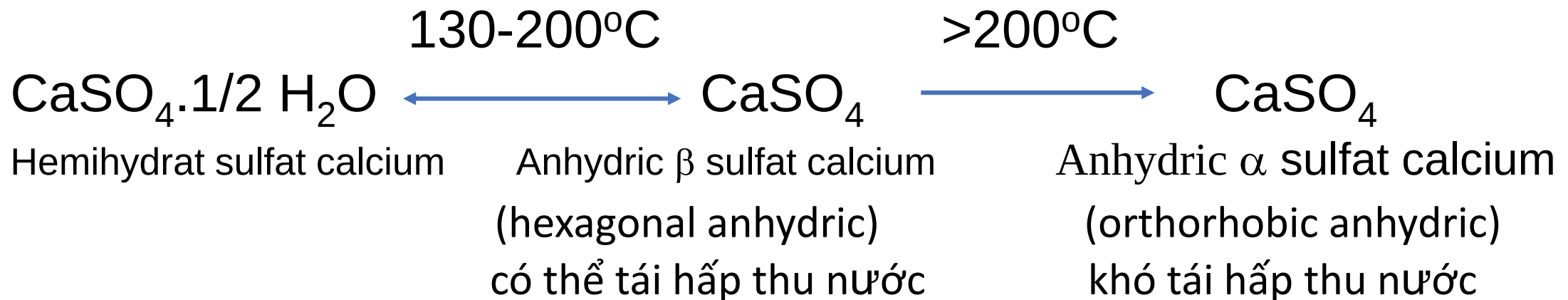
- Hemihydrat α : thạch cao cứng, dùng đổ mẫu trong labo.
- Hemihydrat β : thạch cao lấy dấu, sử dụng trên lâm sàng.

Điều chế

Quá trình điều chế thạch cao nha khoa từ thạch cao thiên nhiên:
khử bớt một phần nước ở nhiệt độ 110-130°C



Nếu tiếp tục khử nước của Hemihydrat sulfat calcium:



Để có hemihydrat β (th/c lấy dấu): khử nước thạch cao thiên nhiên trong không khí ở nhiệt độ 110-130°C, làm nguội, sau đó nghiền nhỏ.

Để có hemihydrat α (th/c đổ mẫu): khử nước thạch cao thiên nhiên ở 110-130°C trong điều kiện:

- Dưới áp lực của hơi nước (autoclave), hoặc
- Có Sodium succinate 0,5%

Cả hai dạng hemihydrat α và hemihydrat β đều có khả năng kết hợp với nước để tạo lại dạng dihydrat sử dụng trong nha khoa.

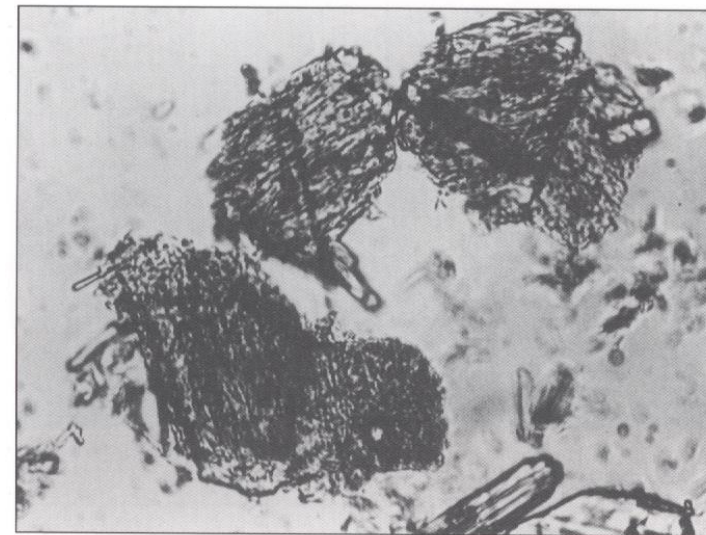


Fig 4-2 Particles of plaster. (Original magnification $\times 400$.)

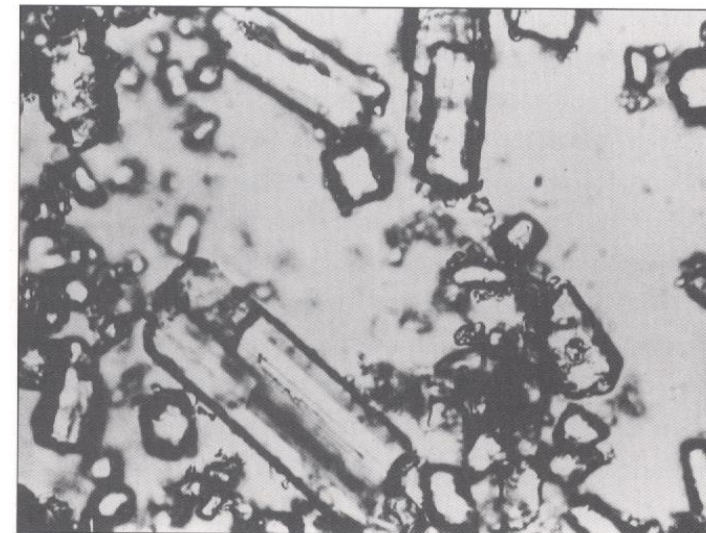


Fig 4-4 Particles of high-strength stone. (Original magnification $\times 400$.)

Đặc điểm cấu trúc

Các tính chất vật lý khác nhau giữa hai dạng β và α là do sự khác biệt của cấu trúc tinh thể, kích thước tinh thể và bề mặt tinh thể...

Hemihydrat β : thể tụ tập dạng sợi các tinh thể nhỏ mịn, lổ rỗ, hình thể không đồng nhất

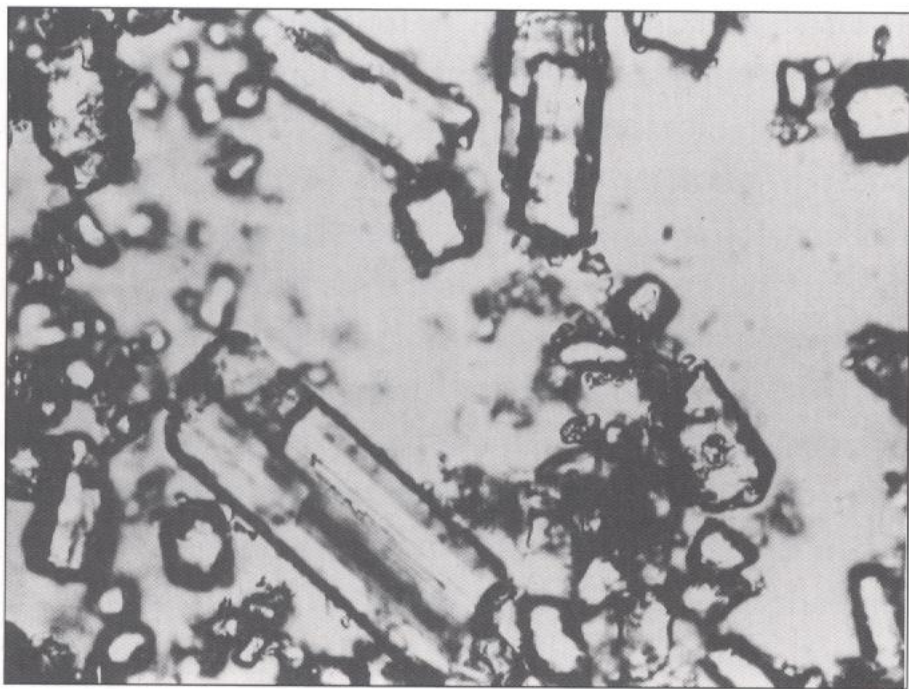


Fig 4-4 Particles of high-strength stone. (Original magnification $\times 400$.)

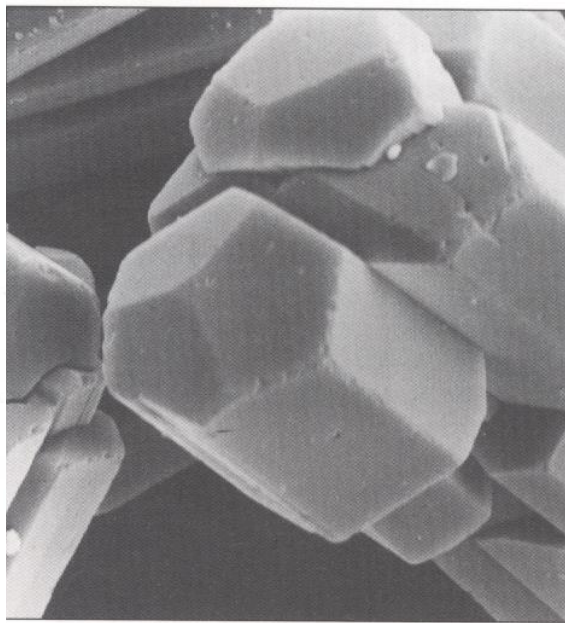


Fig 4-3 Crystals of wet-calcined gypsum plaster before grinding. (Scanning electron micrograph, original magnification $\times 3,000$.)

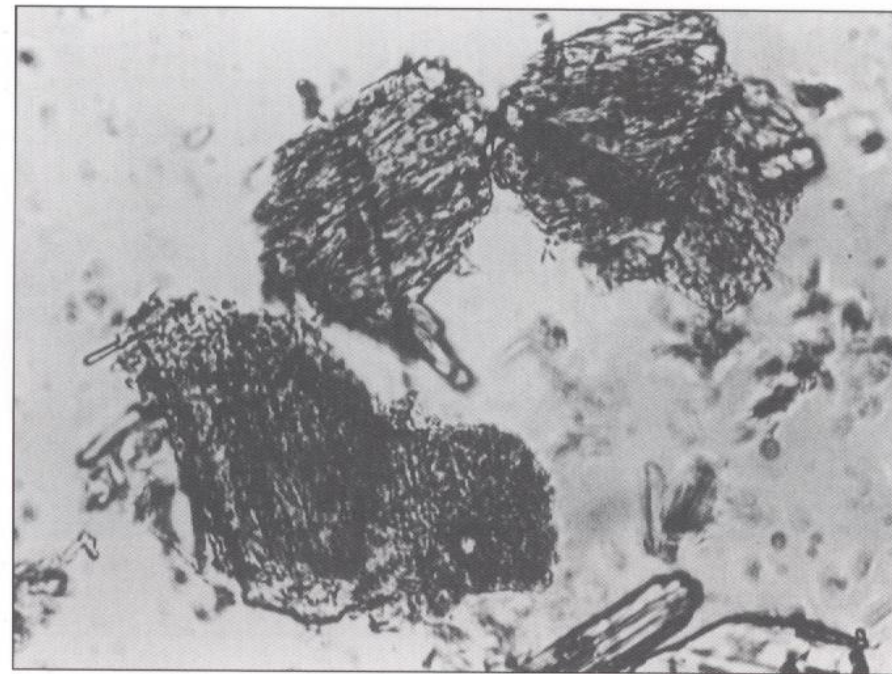


Fig 4-2 Particles of plaster. (Original magnification $\times 400$.)

Hemihydrat α : tinh thể dạng que hay lăng trụ, hình thể đồng nhất và dày đặc

Khi cho hemihydrat α hoặc hemihydrat β kết hợp với nước:
phản ứng diễn ra theo chiều ngược lại (chiều kết hợp với nước).



Sản phẩm tạo thành từ hemihydrat α cứng hơn và có độ bền cao hơn so với sản phẩm từ hemihydrat β , do:

Hemihydrat α cần một lượng nước ít hơn so với hemihydrat β . (hemihydrat β lỗ rỗng, xốp và không đồng nhất nên cần nhiều nước hơn để trộn)

Lượng nước cần thiết để trộn

Lượng nước cần thiết để trộn càng ít, chất lượng thạch càng cao.

Lượng nước để trộn phụ thuộc vào:

- Đặc điểm cấu trúc tinh thể
(th/c lấy dấu Hemihydrat β cần nhiều hơn Th/c đổ mẫu Hemihydrat α)
- Kích thước hạt bột và tổng diện tích bề mặt (kích thước càng nhỏ
→ tổng diện tích bề mặt lớn làm giảm lượng nước cần thiết)
- Sử dụng chất có hoạt tính bề mặt (nhựa Arabic, nhựa chanh cốm)
làm giảm lượng nước

Hiện tượng đông

1- Phản ứng hoá học :



Đây là phản ứng cộng nước của hemihydrat sulfat calcium để tạo dihydrat sulfat calcium, là phản ứng toả nhiệt.

Lượng nhiệt tỏa ra tương đương lượng nhiệt đã sử dụng trong quá trình nung.

2- ba giả thuyết giải thích quá trình phản ứng đông cứng

Thuyết keo (colloidal theory): khi trộn với nước, hemihydrate chuyển thành trạng thái keo thông qua cơ chế sol-gel. Trong trạng thái sol, các phần tử hemihydrate hấp thu nước để thành dihydrate, do đó chuyển thành trạng thái hoạt động. Khi lượng nước bị cạn, khối vật liệu chuyển thành trạng thái gel đặc cứng

Thuyết hydrat hóa (hydration theory - ngậm nước) cho rằng các phần tử thạch cao tái ngậm nước thông qua liên kết hydro với các nhóm sulfate để vật liệu cứng

Thuyết được chấp nhận nhiều nhất là thuyết hòa tan-kết tủa

Thuyết hòa tan-kết tủa

Dissolution-precipitation theory

1. hemihydrat khi trộn với nước sẽ tạo một dung dịch huyền phù, trong đó, nước có thể hoạt động
2. Dung dịch hemihydrat tiếp tục tan cho đến đạt mức dung dịch bão hoà Ca^{2+} và $(\text{SO}_4)^{2-}$.
3. Dung dịch bão hòa hemihydrate là quá bão hòa đối với sự hòa tan dihydrat; lúc này, diễn ra kết tủa dihydrate
4. Khi dihydrat kết tủa, hemihydrat tiếp tục hòa tan. Quá trình tiếp diễn cho đến khi hoặc là tinh thể mới được tạo thành hoặc các tinh thể đã có lớn lên cho đến khi không có thêm dihydrate có thể kết tủa-hết dung dịch .

Quá trình này có thể diễn ra vì độ hoà tan trong nước của hemihydrate 4 lần lớn hơn dihydrate ở nhiệt độ trong phòng

Thời gian đông cứng

Là thời gian bắt đầu trộn thạch cao và nước đến khi thạch cao đông cứng.

Thời gian đông cứng tùy thuộc vào loại thạch cao, cần được chọn phù hợp với mục đích sử dụng

Thạch cao đổ mẫu có thời gian đông cứng khoảng 30 phút.

Thời gian đông cứng gồm nhiều giai đoạn:

Thời gian trộn: thời gian từ lúc cho bột vào nước đến khi trộn xong.

- Trộn thạch cao bằng máy: khoảng 20 – 30 gy
- Trộn bằng tay khoảng 1 phút để có được hỗn hợp mịn đồng nhất.

Thời gian làm việc: thời gian mà hỗn hợp duy trì độ đặc để có thể sử dụng thuận lợi, có thể hoàn thành một hay nhiều công việc (đổ mẫu, đổ mẫu dự trữ, làm sạch dụng cụ trước khi thạch cao đông lại).

- Thời gian làm việc thường khoảng 3 phút

Kiểm soát thời gian đông

Các nhà sản xuất kiểm soát thời gian đông cứng theo:

1. Độ hoà tan của hemihydrate: nếu độ hoà tan của hemihydrat tăng lên thì sự quá bão hoà của sulfat calcium nhiều hơn và vì thế tốc độ lắng đọng của các tinh thể tăng lên
2. Số lượng trung tâm tinh thể hoá: số lượng trung tâm tinh thể hoá càng nhiều thì sự tạo thành tinh thể thạch cao càng nhanh và hỗn hợp càng mau cứng
3. Tốc độ lớn lên của tinh thể nhanh hay chậm, thời gian đông sẽ nhanh lên hay chậm lại.

Kiểm soát thời gian đông

Người sử dụng có thể thay đổi thời gian đông:

1. Thay đổi Tỷ lệ nước:bột

Lượng nước khi trộn càng nhiều thì mật độ phân tử trên đơn vị thể tích càng giảm → thời gian đông bị kéo dài

2. Cách trộn: trong giới hạn cho phép, trộn càng lâu và tốc độ trộn càng nhanh thì thời gian đông càng giảm.

Một số tinh thể thạch cao được hình thành lập tức khi trộn thạch cao với nước. Khi trộn nhanh và mạnh → các tinh thể này bị phá vỡ và phân tán khắp hỗn hợp → hình thành nhiều trung tâm tinh thể hóa.

Ảnh hưởng của **tỷ lệ nước:bột** và **thời gian trộn** lên **thời gian đông** của thạch cao

Tỷ lệ nước:bột	Thời gian trộn (phút)	Thời gian đông (phút)
0,45	0,5	5,25
0,45	1,0	3,25
0,60	1,0	7,25
0,60	2,0	4,50
0,80	1,0	10,50
0,80	2,0	7,75
0,80	3,0	5,75

Chất gia tốc, giảm tốc

- Muối ăn (Sodium chloride - NaCl) là chất gia tốc với nồng độ khoảng 2%,
- Sodium sulfate có hiệu quả gia tốc tối đa ở nồng độ khoảng 3,4%,
Ở nồng độ cao hơn nữa, cả hai chuyển thành chất giảm tốc.
- Bột thạch cao (calcium sulfate dihydrat) thúc đẩy phản ứng đông
- Chất giảm tốc thường dùng nhất là Potassium sulfate ở nồng độ $> 2\%$.

Khi thêm chất gia tốc hay giảm tốc đều làm giảm độ bền ướt và khô của thạch cao, do thêm muối làm chất pha trộn và làm giảm sự kết dính giữa các tinh thể.

TÍNH CHẤT

Ảnh hưởng việc **làm khô** lên **độ bền nén** của thạch cao

Thời gian làm khô (giờ)	Độ bền nén		Trọng lượng mất (%)
	MPa	psi	
2	9,6	1400	5,1
4	11,7	1700	11,9
8	11,7	1700	17,4
16	13,0	1900	-
24	23,3	3400	18,0
48	23,3	3400	18,0
72	23,3	3400	-

Ảnh hưởng của **tỷ lệ nước:bột** và **thời gian trộn** lên **độ bền nén** của thạch cao

Tỷ lệ nước:bột	Thời gian trộn (phút)	Độ bền nén	
		MPa	psi
0,45	0,5	23,4	3400
0,45	1,0	26,2	3800
0,60	1,0	17,9	2600
0,60	2,0	13,8	2000
0,80	1,0	11,0	1600

CÁC SẢN PHẨM THẠCH CAO NHA KHOA

- Không có một loại thạch cao nào dùng cho mọi mục đích
- Việc lựa chọn sản phẩm thạch cao tùy thuộc vào ứng dụng và các tính chất vật lý cần thiết cho việc sử dụng chuyên biệt.
- Theo phân loại tiêu chuẩn số 25 của ADA, có năm loại thạch cao

Thạch cao lấy dấu (loại I)

Thạch cao nha khoa có thêm các chất hiệu chỉnh thời gian đông và độ giãn nở khi đông.

Hiện nay, thạch cao ít được sử dụng để lấy dấu, chủ yếu chỉ để lấy dấu sau cùng hàm mất răng toàn bộ.

Các chất lấy dấu Hydrocolloid và cao su lấy dấu được dùng phổ biến.

Thạch cao đổ mẫu (loại II)

Hiện nay thạch cao đổ mẫu loại II được sử dụng chủ yếu để đổ mẫu làm hàm giả trong trường hợp không cần độ chính xác và độ cứng cao. Trên thị trường có màu trắng tự nhiên, khác với thạch cao cứng thường có màu

Thạch cao cứng (loại III)

Thạch cao loại III có độ bền nén tối thiểu sau 1 giờ là 20,7 Mpa (3000 psi), nhưng không vượt quá 34,5 Mpa (5000 psi). Loại này có độ cứng vừa đủ, được dành để tạo mẫu cho hàm toàn hàm khít sát với mô mềm.

Thạch cao cứng, độ bền cao (loại IV)

Thạch cao đổ die: bền, cứng và giãn nở tối thiểu.

Để có được những tính chất này, hemihydrat α dạng “đậm đặc” (densite) được sử dụng nhưng hỗn hợp không đặc quá mức.

Độ cứng bề mặt khi khô trung bình của thạch cao loại IV (“die stone”):

~ 92 (độ cứng Rockwell) so với loại III là 82.

Thạch cao cứng, độ bền cao, độ giãn nở cao (loại V)

Loại sản phẩm thạch cao khá mới, có độ bền nén cao hơn của thạch cao loại IV do có khả năng trộn với tỷ lệ nước:bột thấp hơn.

Độ giãn nở khi đông cao hơn (từ 0,10% lên 0,30%), để phù hợp với một số hợp kim mới, như hợp kim kim loại thường, có độ co lớn hơn so với các hợp kim kim loại quý. Vì thế thạch cao có độ giãn nở cao được dùng để bù cho độ co khi hợp kim đông cứng.

Thạch cao tổng hợp

Hiện chưa phổ biến; Có thể chế tạo thạch cao Hemihydrat α và β từ những sản phẩm phụ hay phế thải khi sản xuất acid phosphoric. Các sản phẩm tổng hợp thường đắt tiền hơn so với chế tạo từ thạch cao thiên nhiên, nhưng khi chúng được chế tạo đúng thì sẽ có tính chất tương đương hay cao hơn so với sản phẩm từ thạch cao thiên nhiên.

Một số thạch cao chuyên biệt

1. Khi lên giá khớp, cần thạch cao nhanh đông

Vật liệu được dùng là thạch cao gấn, chúng đông nhanh và có độ giãn nở khi đông thấp, độ bền thấp để có thể dễ gọt chỉnh và tách mẫu hàm ra khỏi tấm lên mẫu hàm.

2. Thạch cao trắng dùng trong chỉnh hình:

Có thể đánh bóng

Bảo quản thạch cao

1. Mẫu thạch cao nhạy cảm với thay đổi độ ẩm môi trường: bề mặt cứng của mẫu thạch cao có thể thay đổi theo độ ẩm không khí. Bề mặt của thạch cao trộn lỏng bị ảnh hưởng nhiều hơn so với thạch cao trộn tỷ lệ nước:bột thấp.

2. Hemihydrate có thể hút hơi nước có sẵn trong không khí. Nếu độ ẩm tương đối vượt quá 70% thạch cao sẽ thấm hút đủ lượng hơi nước để bắt đầu phản ứng đông.

Biểu hiện đầu tiên của thạch cao bị hỏng là thời gian đông giảm.

Nếu hiện tượng hút ẩm này tiếp tục, nhiều tinh thể thạch cao dihydrate được hình thành hơn cho đến khi bao bọc toàn bộ khối tinh thể hemihydrate

→ thời gian đông bị kéo dài bất thường.

Thạch cao cần được lưu giữ nơi khô ráo trong hộp kim loại kín,

Dùng dụng cụ khô để xúc thạch cao.