

132843 基本館藏

牙科材料學

朱希濤 編譯



人民衛生出版社

牙科材料學

朱希濤編譯

一九五四年·北京

內 容 提 要

本書共分十六章，分別介紹牙體修復學和義齒修復學所用的重要材料如煅石膏、印模材料、粘固粉、包埋劑、汞合金以及金箔和瓷等，都從它們基本知識談到臨症應用，並闡明應用中的注意事項。本書不但可供口腔科學生作為學習資料，也可供一般口腔科醫師臨症工作的參考。

牙 科 材 料 學

書號：1539 開本：787×1092/25 印張：6²/₂₅ 字數：114千字

朱 希 潤 編 譯

人 民 衛 生 出 版 社 出 版

(北京書刊出版業營業許可證字第〇四六號)

• 北京南長馬胡同三號 •

人民衛生出版社長春印刷廠印刷·新華書店發行

印數：1—5,000

1954年6月第1版—第1次印刷

(東北版) 定價：7,100元

序 言

牙科材料學是口腔醫學修復部門的重要基礎科學之一。它的主要內容是研究修復材料的組成、性質、功能以及用法等。學習材料學應具有化學、物理及冶金學的一般基礎知識。

本書的主要目的是供給口腔科學生一個學習教本，其次是供給一般口腔科臨症工作者作為參考資料。過去反動政府對口腔醫學未加重視，因此對修復材料的製造毫不加以研究；於是，我國所用的材料不能不全部仰給於國外。本書只是初步地作一介紹；希望我國口腔醫務工作人士對於材料方面的研究發生興趣，努力鑽研，使今後修復材料能隨着祖國工業的發展而達到自力生產。

有關材料學完善的中文書籍，現在尚不多見，但願這本書能起到拋磚引玉的作用，將來不久會有同志們根據自己的經驗寫出一本更完善的材料學，這也是編者的一點希望。

本書主要內容係採自 Eugene W. Skinner: *The Science of Dental Materials* (1946年第三版)。凡牙體修復學、義齒修復學所用的主要材料皆分別列入，而取材多偏重於臨症的應用方面。編者學識淺陋，錯誤所不能免，務希讀者多提寶貴意見，以資修正。

本書第十六章係請魏治統教授寫成，毛燮均教授和胡郁斌教授在付印前校閱，並提出很多寶貴的修正意見，特此致謝。

朱 希 濤 於北京醫學院口腔醫學系

一九五四年二月二日

7AP37113

目 錄

| | | |
|------|------------------------------|-------|
| 第一 章 | 煅石膏的製造和它的性質 | (1) |
| 第二 章 | 煅石膏的功能以及它的處理方法 | (11) |
| 第三 章 | 印模材料：印模膠、印模糊劑、 彈性印模材料 | (15) |
| 第四 章 | 托牙基底板材料 | (25) |
| 第五 章 | 丙烯酸酯塑膠的性質及其用法 | (28) |
| 第六 章 | 磨平劑(磨擦劑)與磨光劑 | (45) |
| 第七 章 | 粘固粉類(水門汀)： 磷酸鋅粘固粉(磷酸鋅水門汀) | (51) |
| 第八 章 | 矽粘固粉(瓷粉) | (61) |
| 第九 章 | 金嵌體熔鑄包埋劑 | (71) |
| 第十 章 | 嵌體蠟 | (84) |
| 第十一章 | 鑄造法(或熔鑄術) | (89) |
| 第十二章 | 熔鑄金合金 | (99) |
| 第十三章 | 金屬的接連 | (109) |
| 第十四章 | 汞合金 | (116) |
| 第十五章 | 金箔(金薄，金頁)的性質及用法 | (136) |
| 第十六章 | 瓷的性質和它的用法 | (140) |

第一章

煅石膏的製造和它的性質

石膏石就是生石膏，加熱後便成煅石膏。煅石膏在二千年前已經用來製造藝術品，直至十七世紀中葉才應用到牙科學上來。

在牙科上，煅石膏是一種用途最廣的材料。熔鑄包埋劑和鋸接包埋劑，都以牠為主要成分；製造印模及模型時，又是一種很好的材料。印模就是口腔一部分組織的陰型模子。在這印模裡，灌進了煅石膏，乾後，除去這印模的煅石膏，便得到一個煅石膏的模型。一般說，模型的煅石膏，須較印模煅石膏更堅固。

煅石膏是一種結晶物質，屬於斜方晶系，普通的石膏石是單斜晶系的；硬固後的煅石膏，由無數微小的晶體所構成。此等晶體彼此交織而結成固體，各小晶體之內皆有其一定的結晶格子，而每個晶體的方向都與其鄰近的晶體不同，所以成此交織的形態。

煅石膏之製造

煅石膏係由石膏石煅成的。天然的石膏石含有雜質，如天然硬石膏(CaSO_4)、碳酸鹽、氧化鉻、還有少量的矽土，不過這些雜質都是怠緩物質，對於煅石膏本身的物理性質沒有很大的影響。

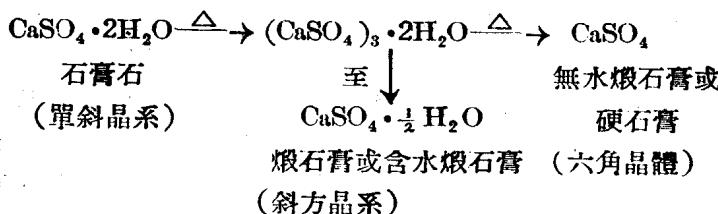
將石膏石煅成煅石膏，就在除去其中的結晶水。方法是先將石膏石磨碎，然後在焗中加熱烘焙，在烘焙時，須不斷的攪拌，所加溫度須在 $235^{\circ} - 250^{\circ}$ F ($113^{\circ} - 121^{\circ}$ C) 之間。結晶水除去後，石膏石變成白色粉末，再加熱，達至 $300^{\circ} - 330^{\circ}$ F ($149^{\circ} - 165^{\circ}$ C) 使之變乾，即成煅石膏。

另外有一種煅石膏叫含水煅石膏，它的化學性與普通煅石膏相同，但是製造方法不一樣。先將石膏石磨碎，放入一密閉的鍋中，加熱至 253° F (123°C)，同時並加以每平方吋 17 磅之水蒸氣壓力，至五小時或七小時之久，再將蒸汽放出，然後在大氣壓力下使之變乾。用此法製成的含水煅石膏，它的顆粒較普通煅石膏細小而均勻，並且沒有微孔。含水煅石膏為牙科人造石的主要成分。

關於煅石膏的化學構造，現在尚不十分了解，大概說，它的構造式可從 $(\text{CaSO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 到 CaSO_4 ，不過一般公認而最常用的化學式為 $(\text{CaSO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

如將石膏石加熱至 1,000° F (540°C) 時，所有結晶水可除去無餘，此時即變成硬石膏 (CaSO_4)。硬石膏並非煅石膏，因二者之結晶格子不同，與天然所產之硬石膏相同。

石膏石加熱後的改變，可用下式來表示：



煅石膏的硬固作用

煅石膏與水混合，為一可逆反應，假使半失水石膏石為煅石膏中之主要元素，則其作用式如下：



作用當然不像上式那樣簡單。煅石膏如何硬固，曾經有許多學說加以解釋，其中以膠體學說最為一般學者所公認。先將煅石膏溶化於水，使成飽和溶液。在作用進行當中，有熱產生。此溶液中有兩種物質存在：一種是吸水完全的物質，便是石膏石；一種是吸水不完全的物質，叫做吸水煅石膏。於是因石膏石的不斷形成，

而溶液成爲過飽和狀態；再因吸水煅石膏的形成，更比當初的煅石膏不易溶於水，故溶液漸成膠凝體。因此過飽和的石膏石，凝成針狀晶體，彼此交織成網，而膠凝體的吸水煅石膏，浸潤在網狀晶體中，成爲緻密的固體。結晶作用的形成，非有結晶核心不可，在此作用中，石膏石的晶體，即爲此種結晶作用的結晶核心。此種核心可能是很小的，但永遠是結晶形成的核心。

煅石膏的硬固時間

煅石膏與水作用時間的長短，是非常要緊的；尤其在取印模時更甚，因爲在取印模時，倘煅石膏硬固太慢，病人會感到不舒適，如作用太快，則又不能有充分的工作時間。

硬固時間一般可分爲：初硬固時間與末硬固時間；此二時間均由試驗來測定，乃由煅石膏與水混合開始時計算起，到試驗完成時止。此等時間計算方法很多，現在介紹兩個在下面：

一個試驗的方法是利用格氏試針，圖 1 所示爲該針的構造。它有大小針各一，小針重 $\frac{1}{4}$ 磅，其尖端的直徑爲 $\frac{1}{12}$ 吋；大針重一磅，其尖端直徑爲 $\frac{1}{24}$ 吋。用定量的水與煅石膏混合；注入一淺底器皿中，然後將針順着垂直方向，將尖端輕輕放於煅石膏的表面上。於是試針自身的重量刺入煅石膏內，由煅石膏攪拌開始時計算起，至小針終止往下穿刺時爲止，此時間即爲初硬固時間。再用大針依同樣方法與程序作試驗，所得之時間爲末硬固時間（圖 1）。

另一方法，是用衛氏試針（圖 2），該儀器有一重 300 克的活動中柱，其下端連有直徑 1 毫米長 5 厘米之針，中柱上連一指針，中柱外套有標誌。煅石膏加水攪拌後，注入一柱狀器皿中，然後將針輕輕放下，至煅石膏之表面，由開始攪拌時計算起，至試針終止往下穿刺時止，此時間即爲初硬固時間。

末硬固時間，在臨症上很重視，尤以在取印模時更爲重要，因此時間即印模在病人口中的時間，亦即由病人口中取出的時間。

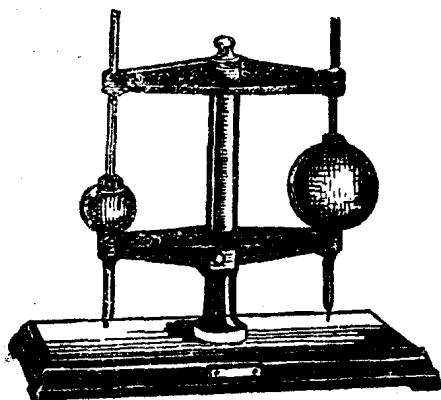


圖1 格氏試針

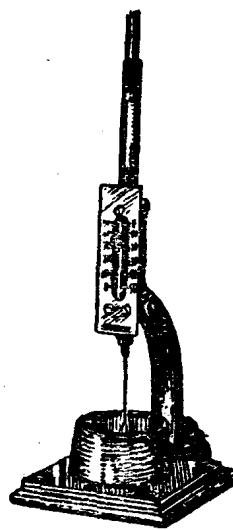


圖2 衛氏試針

此時的煅石膏尚不很堅硬，但裂碎時能呈清楚的切斷面，因此很容易鑄嵌成一完整的印模。

影響煅石膏硬固時間的因素

在臨症上有幾種因素，可以影響或控制煅石膏的硬固時間：

1. 煅石膏的製造方法；
2. 攪拌時間的長短與攪拌量的多少；
3. 水與煅石膏的混合比例；
4. 溫度；
5. 硬固加速劑（催固劑）與硬固遲緩劑（緩固劑）及其他新質的加入。

茲將影響硬固的各因素分別講述如下：

1. 煅石膏製造方法：普通煅石膏的製造，是先將石膏石磨碎，然後加熱烘焙，但總有些小的石膏石晶體存在於製成後的煅石

膏內。此等晶體可以縮短煅石膏的硬固時間，因此等小晶體可為結晶形成的核心，所以此等晶體越多，硬固作用也越快。

製造時，此種因素易於控制，故在應用上無關重要。

2. 搅拌時間的長短與攪拌量的多少：在二者混合後，攪拌量越大，它的硬固時間越短；所謂攪拌量，是指包括攪拌時間與速度而言。一般說來，時間較速度尤為重要。當然，攪拌速度增加時，二者很快變成溶液狀態，不過是否能影響結晶速度，尚成問題。

在煅石膏開始與水接觸時，即有晶體形成。已形成的晶體，在攪拌時被攪碎，成為較小的晶體。此等小晶體即成為結晶核心，因此加速了硬固作用。加長攪拌時間，即是增加了結晶核心的數量，亦即間接加速了硬固作用。

表 1 w/p 比與攪拌時間對煅石膏物理性質的改變

| w/p (毫升：克) | 攪拌時間 (分) | 硬固時間 (分) (步) | 硬固膨脹 (%) | 乾抗壓強力 (磅/平方吋) |
|---------------|-------------|-----------------|-------------|------------------|
| 45:100 | 0.5 | 5 15 | 0.41 | 3400 |
| 45:100 | 1.0 | 3 15 | 0.51 | 3800 |
| 60:100 | 1.0 | 7 15 | 0.29 | 2600 |
| 60:100 | 2.0 | 4 30 | 0.41 | 2000 |
| 80:100 | 1.0 | 10 30 | 0.24 | 1600 |
| 80:100 | 2.0 | 7 45 | | |
| 80:100 | 3.0 | 5 45 | | |

由上表，可知攪拌時間能影響硬固時間。如以 45:100 與 80:100 二者之 w/p 比論，雖然比率不同，但如前者的攪拌時間為半分鐘，而後者為三分鐘，則結果兩者的硬固時間幾相等。

3. 水與煅石膏的混合比率（簡稱 w/p 比）：按表一，知在同一攪拌時間所用水量越少，硬固時間也越短。因為煅石膏量的增加，也就增加了結晶形成的核心。

在理論上，煅石膏與水混合時，僅需 18.6% 之水（按重量計），

即可使煅石膏轉變成石膏石。但在臨症上，需超出這量的數倍，才能調合成一可用的流體。因為煅石膏的顆粒，需吸收過量水後，才能在應用上自由流動。

4. 溫度：當溫度增至 30°C (86°F) 時，煅石膏硬固時間減短。在 30°C 與 50°C (86° 與 122°F) 之間，硬固時間維持定數，並不改變。如溫度再升高，硬固時間便要增加。在 10° 至 20°C 之間，硬固時間因煅石膏之類型不同，可減為三分至十分鐘，在普通室溫 (22° 至 30°C 間)，煅石膏之硬固時間沒有很大的改變；特別是快乾的印模煅石膏。總之，如不用過冷或過熱的水，則溫度對硬固時間影響不大。

5. 硬固加速劑與硬固遲緩劑：有多種物質能使煅石膏的硬固時間加速或變慢。凡是某種物質能使煅石膏的硬固時間加速的，叫硬固加速劑；反之，使煅石膏硬固時間延長的叫硬固遲緩劑。

一般說來，除硫酸鐵 [$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$] 為一種硬固遲緩劑外，所有可溶性的硫酸鹽，皆為硬固加速劑。

所有的硬固加速劑，須是稀溶液，否則將失去它的作用，基布遜氏曾作試驗，證實加速劑與遲緩劑的作用，例如以 48 毫升水與 80 克煅石膏混合 (w/p 比為 0.6)，攪拌一分鐘，其硬固時間為 10.5 分鐘，但以 3.4% 之硫酸鈉 (Na_2SO_4) 溶液代水時，它的硬固時間可減少至三分鐘。如用較濃或較淡的液體，硬固時間反而增加。如用 12% 之硫酸鈉時，則其硬固時間較不用硫酸鈉時為長。下面介紹幾種常用的加速劑和遲緩劑：

酒石酸鉀鈉 ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)，是一種有力的加速劑，在 7% 濃度時，它的作用最為顯著。

氯化鈉 (NaCl) 也是一種加速劑，在 4% 的濃度時，其作用最顯著，8% 以上的溶液，反使硬固時間變長；30% 的溶液，可使硬固時間增長至 30 分鐘。在可能情形下，應少用氯化鈉為加速劑，因其使硬固後的煅石膏形成一粗糙的表面。

2%硫酸鉀(K_2SO_4)可能是一種最可靠而最有力的加速劑，牠能使煅石膏的硬固時間減至一分廿四秒，如濃度增至8%，硬固太速，便不適於臨症上的應用。

在臨症上，我們很少用硬固遲緩劑，但煅石膏的製造廠家常常加以遲緩劑，此等物質的加入，可能是使煅石膏的顆粒成一保護膠體，因之使水不易與煅石膏起作用。醋酸鉀、琥珀酸鹽、林檎酸鹽與枸櫞酸鹽，都是硬固遲緩劑。醋酸鉀在2%以上的濃度時，也可為硬固遲緩劑。在普通w/p比例與攪拌時間，8%的醋酸鉀，可使煅石膏硬固時間延至四小時之久。

硼砂($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$)，1%以上的溶液是一個好的遲緩劑；2%之硼砂溶液，可使硬固時間延至八小時。

一般而論，如煅石膏中已加入加速劑或遲緩劑時，攪拌的時間對於硬固時間是沒有什麼影響的。

硬固膨脹

在煅石膏硬固後，它的線膨脹為0.15—0.40%。煅石膏的膨脹，自初硬固時起，可繼續至數小時之久。製煅石膏模型，必須與口腔中情形完全一樣。如用煅石膏製取印模，當其膨脹時，因為受到印模托盤兩翼的限制，不能往外發展，以致煅石膏向中上彎曲，而使穹窿變深（圖3）。

如用此變形之印模來鑄造煅石膏模型，所得之結果，與印模所得之差誤相同（圖4）。

幸而硬固膨脹是可以控制的，在表(1)中，知混合煅石膏時，如水量增加，攪拌時間減短，則硬固膨脹會減少，惟在臨症上，應用這些方法是不夠的。

在加速劑與遲緩劑二者合用時，可以減少煅石膏的硬固膨脹，例如4%的硫酸鉀，可將煅石膏的膨脹減少至0.06%。硼砂的濃溶液，雖然可以增加膨脹，但是很小，可以不必計算。據研究的結果，所有的加速劑與遲緩劑皆可使煅石膏的硬固膨脹減少。但醋

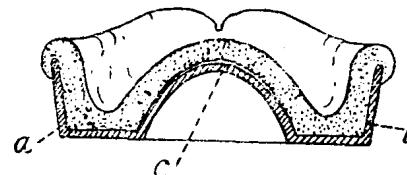


圖 3 示煅石膏印模取出後，因印模托盤兩翼a與b限制煅石膏向外膨脹，結果中部向上膨脹如c所示。

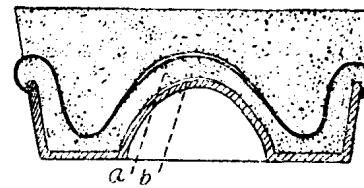


圖 4 所示是用已變形之印模來鑄成的模型。a.表示因印模托盤的兩翼限制煅石膏向外膨脹，結果亦向中上邊彎曲。b.示印模變形處。

酸鉀為例外，它在某些情況下是使膨脹增加的。

普通煅石膏的初硬固時間為5分40秒，在23小時的總膨脹為0.27%。如在水中加以1%硫酸鉀，可使煅石膏的初硬固時間變為2分50秒。在23小時的硬固膨脹為0.12%；如多加硫酸鉀時，膨脹仍可減少，但硬固時間太快，不適臨床上應用。因此可加入硼砂以中和硫酸鉀的硬固加速作用，這樣既可減少煅石膏的硬固膨脹，又可減短硬固時間。有多種液體有此種功用，現在舉一個例子以供參考（抗膨脹液體）：

| | |
|-------|-------|
| 硫酸鉀 | 4% |
| 硼砂 | 0.6% |
| 茜草色素S | 0.04% |

茜草色素 S 是一種染料，它有遲緩劑的功用，同時也在煅石膏中加上了一種顏色。當用上液體 60 毫升與 100 克煅石膏混合時，約在 3 分鐘左右即硬固，在 24 小時的總膨脹為 0.06%。

有些商家出售的印模煅石膏中，已加有化學藥品，以調節它的膨脹與硬固時間。

最終韌性

因測量方法的不同，煅石膏的韌度也不一樣，如所測量的標本中，水份仍然存在；則所測得者為濕韌度，反之，如用乾後的標本，則所得為乾韌度。兩者之區別很大，有時乾韌度較濕韌度大二、三倍，這是因為剩餘膠凝體在彼此交錯的石膏石晶體中間，發生黏固基質的作用之故。此種作用在乾後較濕時尤為顯著。

表 2 煅石膏的變乾時間與韌度的關係

| 變乾時間 (小時) | 抗挫韌力 (磅/平方吋) | 重量的損失 (%) |
|--------------|-----------------|--------------|
| 2 | 1400 | 5.1 |
| 4 | 1700 | 11.9 |
| 8 | 1700 | 17.4 |
| 16 | 1900 | — |
| 24 | 3400 | 18.0 |
| 48 | 3400 | 18.0 |
| 72 | 3400 | — |

在上表中可看到第 8 小時與第 24 小時，所有水份之損失僅差 0.6%，但抗挫韌力則差一倍。故在臨症上，利用煅石膏製品，須等到 24 小時為佳。煅石膏內水分的揮發，與室內相對溫度、濕度以及它的本身的體積有關，普通可將煅石膏模型放入熱爐中，但爐內須通風良好，且溫度不可過高，否則結晶水將完全排除，而成硬石膏，致減低它的抗挫韌力。

按表 1 中，可知在混合時，用水越多，它的抗挫韌力越小。在

同表中，又可知在一定的範圍內，增加攪拌時間，也就增加了抗挫韌力。但如攪拌過久，可能損壞晶體，因之反又減少抗挫韌力。有人報告用機械方法攪拌煅石膏，同時再給以適當的振動，比用手攪拌而沒有振動過的煅石膏，抗挫韌力要大 40%。所以在攪拌前後，給以適當之振動，非常要緊；因為它可以使煅石膏成一均勻而沒有氣泡的混合物。

一般而論，硬固加速劑與遲緩劑可以減低煅石膏的韌性，但硼砂與某些加速劑可以增加它的表面硬度。

第二章 煅石膏的功能以及它的處理方法

煅石膏的用途不一，所以它的處理方法也不同，現在分別討論如下：

印模煅石膏

印模煅石膏的硬固時間需要短而準確，方能使病人舒適而給醫生以便利。另一條件是需要較低的硬固膨脹，故須加入硬固加速劑與硬固遲緩劑。

在病人口中，如有倒凹，須將石膏模折成數片，然後取出，再拚對成整體。因此所用煅石膏必須具有脆性，方能便於折斷，且在折斷後，須呈一清楚之斷面，以便拚對。

有些印模煅石膏因為要使易與模型分別，故加有色素劑，也有加香味的，還有加入澱粉的，稱為「可溶性煅石膏」。此種煅石膏印模放入熱水中，因為澱粉遇熱便脹大，所以印模煅石膏即瓦解而與模型分離。

在調拌時，印模煅石膏與水須仔細衡量。這樣不但可以求得適當的硬固時間，同時在硬固期間不致有過多的熱量產生，而增加病人的不快，亦不會對口腔組織有所傷害。例如 60:10 混合時，可使溫度昇高 22°C (40°F)。如原用液體之溫度不高，則此高昇的溫度，不會對口腔組織有所損害。但有些醫師，喜用溫水混合煅石膏，此時 w/p 比需要較高些，以免產熱過多而損及口腔組織。

模型材料應具有的條件

印模取出後，應立即鑄成模型。一個理想的鑄模型材料應具下列條件：

1. 硬固較快，但需有充分的工作時間。
2. 硬固後須成一堅固結實的固體。
3. 在混合後，須成一合宜的稠度，以便順利地流入印模中的每一細小角落裡。
4. 在硬固時，不膨脹，亦不收縮。
5. 既硬固後，在正常情形下，不會發生變形。
6. 在一般牙科應用上，不論經過任何方法處理，它的抗挫韌力不至減少。

模型材料

在製作托牙時良好的模型是非常重要的。製作托牙之法，先在模型上作成蠟型，並將二者包埋在牙盒中，再將蠟化去，而注入托牙材料於模中，然後加以適當之壓力與溫度。普通採用的溫度約在 100° — 110°C 之間，有時甚至高到 160°C ，所以模型或包埋所用之煅石膏必須有相當的韌性，否則遇此溫度或相當高度的壓力，可能有變形的危險而影響托牙的準確性。

石膏石加熱至 115°C — 118°C (239° — 245°F)，其中的結晶水即揮發而變成半失水石膏石。此種改變，最少可以損失韌性60%，同時也有膨脹的現象發生。此等改變，會影響托牙之變形，所幸吾人目前使用托牙材料如丙烯酸酯塑膠等，處理時所需溫度僅為 100°C ，因之對煅石膏的韌性毫無損失，模型亦不受若何影響。如以上述觀點來選擇模型材料，含水煅石膏可謂一良好的模型材料。

含水煅石膏

含水煅石膏與煅石膏在化學上區別很微，但二者的物理性完全不同。煅石膏的顆粒是半失水石膏石晶體聚集而成的，有微孔存在；但含水煅石膏之顆粒為清晰之晶體，沒有微孔存在，故前者