

OORSPRONKELIJKE BIJDRAGEN

TANDHEELKUNDIGE MATERIAALKENNIS

DOOR J. N. TEKENBROEK

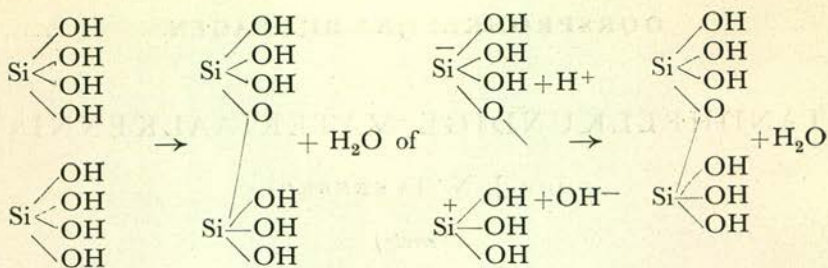
(*Vervolg*)

TWEEDE GEDEELTE

HOOFDSTUK XII. SILICAATCEMENT

Een ruwe schatting geeft aan, dat er jaarlijks in de Verenigde Staten van Amerika 11.000.000 silicaatcementvullingen worden gelegd (populair maar onjuist aangeduid als porceleinvullingen); dit is een duidelijke aanwijzing, dat dit materiaal in de conserverende tandheelkunde algemeen wordt aanvaard. Het veelvuldige gebruik is te danken aan, ten eerste het op tandglazuur gelijkende uiterlijk van silicaatcement en ten tweede aan de gemakkelijke wijze waarop dit materiaal in de caviteit en aldaar in de gewenste vorm kan worden gebracht. Deze twee gunstige eigenschappen worden echter overschaduwd door enige zeer ernstige tekortkomingen, n.l. de oplosbaarheid, het krimpen bij de verharding en de spoedige verkleuring. In werkelijkheid is het silicaatcement dan ook het minst duurzame onder de zogenaamde permanente vullingsmaterialen.

Het belangrijkste verschil tussen silicaatcement en zinkfosphaatcement wordt veroorzaakt door de aard van hun verhardingsreacties. Het hard worden van zinkfosphaatcement gaat gepaard met de vorming van kristallijne producten. Bij het silicaatcement is dit niet het geval. De juiste aard van de daarbij plaatshebbende reacties kent men niet. Men weet echter wel, dat, als het complexe silicaat, waaruit het poeder bij deze cementsoort bestaat, in reactie treedt met de cementvloeistof, welke ook hier hoofdzakelijk uit phosphorzuur bestaat, een substantie gevormd wordt, die in de chemie als gel wordt aangeduid. Het gedrag van waterglas (natriumsilicaat) tegenover zuren als phosphorzuur kan als een eenvoudig geval beschouwd worden van de bij silicaatcement optredende reacties. Als deze beide stoffen, waterglas en phosphorzuur met elkaar gemengd worden, vormt zich binnen weinig minuten een half doorzichtige, stijve, geleachtige massa, een SiO_2 gel, welke meer dan 95% water kan bevatten. Door de inwerking van het phosphorzuur wordt bij deze reacties kiezelzuur vrijgemaakt en van de wijze waarop de moleculen van het neergeslagen kiezelzuur daarbij de lange ketenmoleculen vormen, waaruit de gevormde gel is opgebouwd, kan men zich een voorstelling maken aan de hand van het hieronder volgende schema.



Deze reactie tussen de OH groepen van de kiezelzuurmoleculen kan bijna tot in het oneindige doorgaan, waardoor zich lange ketens vormen en deze zelfde reactie kan ook tussen OH groepen aan de aldus gevormde ketens plaatshebben, waardoor zich brugverbindingen tussen de ketens vormen, die de structuur van de gel steviger maken.

De silicaatcementen zijn chemisch veel ingewikkelder dan het hier beschouwde waterglas. Bij hun verharding zullen dan ook veel ingewikkelder reacties plaatshebben, maar het reactietype is hetzelfde.

Dat de reactieproducten bij silicaatcement en dit in onderscheid met zinkphosphaatcement, niet van kristallijne structuur zijn, tonen beide foto's van Fig. 6, Hoofdstuk XI, welke Röntgenbuigingsbeelden zijn van resp. zinkphosphaat- en silicaatcement.

Van belang is op te merken, dat gelachtige stoffen, zoals die bij de verharding van silicaatcementen ontstaan, geheel andere eigenschappen hebben dan de kristallijne producten, die bij zinkphosphaatcement gevormd worden.

Dit verschil in eigenschappen heeft, zoals hieronder zal blijken, invloed op de wijze, waarop silicaatcement moet worden behandeld en op het gedrag van silicaatcementvullingen.

De chemische reacties, die bij het aanmaken en verharden van silicaatcement optreden, kunnen mogelijk het beste worden toegelicht aan de hand van een eenvoudig geval.

Daartoe zal een hypothetisch zeer eenvoudig samengesteld cementpoeder nader worden beschouwd, bestaande namelijk uit slechts een enkelvoudig silicaat. Als een dergelijk hypothetisch silicaatcementpoeder met phosphorzuur wordt aangemaakt, laten zich in het algemeen de volgende veranderingen denken.

Poeder: De chemische samenstelling van het hypothetische cementpoeder laat zich als volgt omschrijven:

SiO_2 40%, Al_2O_3 30%, CaO 10%, vloeimiddel 20%.

Dit poeder wordt, evenals de werkelijke silicaatcementpoeders, gemaakt door het samensmelten bij hoge temperatuur van enige grondstoffen tot een glasachtige massa, welke massa na afgekoeld te zijn, tot een zeer fijn poeder wordt vermalen.

Vloeistof: De vloeistof, waarmee dit poeder tot een plastische massa wordt aangemaakt, kan men zich samengesteld denken uit 50% P_2O_5 ; 40% H_2O en 10% aluminium- en zinkzouten.

Plastische massa: Bij het aanmaken worden de poederdeeltjes door

de cementvloeistof aangetast onder vorming van een gelachtige laag op ieder deeltje. Deze lagen worden steeds dikker en tenslotte — gewoonlijk is dan $\pm 20\%$ van het poederdeeltje aangetast — groeien de lagen rond de verschillende deeltjes tegen elkaar aan en vormen dan een gel door de gehele massa, waardoor de massa hard wordt.

Verhard cement: Het verharde cement bestaat voor 60 à 70% uit ten dele aangetaste poederdeeltjes, die omgeven zijn door de gevormde gelmassa.

Bij silicaatcementen, zoals die in de tandheelkunde gebruikt worden, zijn naast silicaationen ook aluminium-, calcium-, zink- en in sommige gevallen tevens lithium-, natrium-, beryllium- en magnesiumionen aanwezig. De aard en de relatieve hoeveelheid van deze ionsoorten moeten een belangrijke invloed hebben op de zich vormende reactieproducten en daarmee op de eigenschappen van het cement, vooral op de oplosbaarheid ervan. Hoe minder oplosbaar de bij de verhardingsreacties gevormde complexe verbindingen van de gelphase zijn, des te geringer zal de oplosbaarheid van het gevormde cement zijn (het cementpoeder zelf, dat nog met zo'n groot percentage in het verharde cement voorkomt, is relatief zeer onoplosbaar in water).

Wat er precies met het water gebeurt, dat vrijkomt bij de vroeger vermelde ketenvormende reacties van het kiezelzuur, is niet precies aan te geven. De gevormde ketenmoleculen met de brugverbindingen er tussen doen een micellaire structuur met capillaire tussenruimten ontstaan, waarin water teruggehouden kan worden. Deze theorie over de micellaire structuur van de gelphase wordt gesteund door het verschijnsel van de Liesegangsche ringen. Dit verschijnsel is vooral voor de tandheelkunde van belang, omdat het een beeld geeft van de wijze waarop het transport van ionen in dergelijke gelachtige massa's plaats heeft. Om dit verschijnsel te demonstreren, voegt men aan een oplossing van waterglas 0.01% goudchloride toe en laat vervolgens daaruit met behulp van phosphorzuur, zoals reeds besproken werd, een kiezelzuurgel ontstaan. Als de massa stijf wordt, giet men een oplossing van oxaalzuur op de gel, waarbij het oxaalzuur de gehele massa doortrekt. Na verloop van enige tijd ontstaan er in de gel ringen, waarvan fig. 1 een beeld geeft. Deze worden gevormd door colloidaal neergeslagen gouddeeltjes. Voor de vorming van deze ringen moet er door de gel-massa heen een transport van goudionen mogelijk zijn geweest, waardoor deze ionen zich plaatselijk dusdanig hebben kunnen concentreren, dat zij door het oxaalzuur tot metallisch goud konden worden gereduceerd. Deze beweging van goudionen is slechts mogelijk als er in de gel wegen zijn waarlangs deze ionen zich kunnen overplaatsen. De capillaire structuur van de gelmassa en het aanwezig zijn van water in het netwerk van de micellen wordt door dit verschijnsel aannemelijk gemaakt, zoal niet bewezen.

Het bovenvermelde experiment betreffende transport in colloïdale gelen kan ook, zij het op wat andere schaal, met silicaatcement genomen worden. De grote hoeveelheid onaangetaste poederdeeltjes in de

silicaatcementgel vertraagt daarbij inderdaad dit transport en vermindert daardoor de snelheid ervan en de diepte van doordringing, maar geeft toch een analoog verschijnsel te zien.

Chemische samenstelling: De ingewikkelde samenstelling van de silicaatcementen blijkt uit de Tabellen I en II, waarin respectievelijk de chemische samenstelling van het poeder en de vloeistof opgegeven zijn van 12 verschillende silicaatcementmerken. De mede aanwezigheid

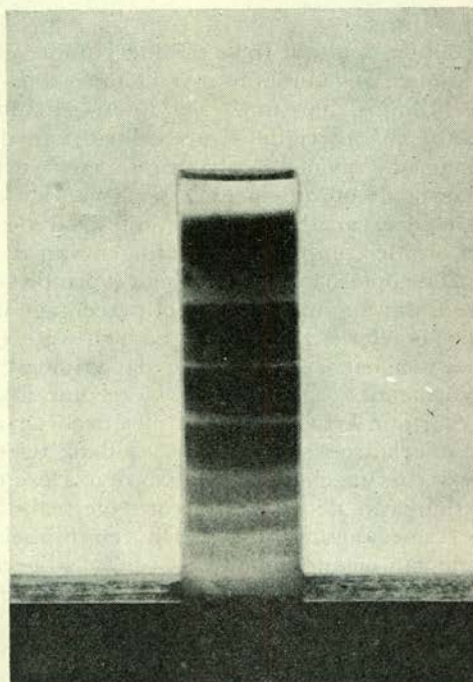


Fig. 1

van vele elementen in uiterst kleine hoeveelheid, zoals uit Tabel III blijkt, kon spectrochemisch aangetoond worden.

Calcium en natrium vindt men in sommige gevallen opgegeven als oxyden (Tabel I, kolom 3 en 6) en in andere gevallen als elementen (Tabel I, kolom 4 en 7). Dit is geschied omdat de analyses uitwezen, dat in de cementen, die fluoor bevatten, het calcium en het natrium als fluoriden en niet als oxyden aanwezig waren.

Cement SH heeft een uitzonderlijk grote hoeveelheid phosphorzuur (hier aangeduid als P_2O_5), bijna 3 tot 12 maal zoveel als andere phosphorzuur bevattende cementen. Deze uitzonderlijke hoeveelheid phosphorzuur kan de reden zijn van de relatief grote oplosbaarheid en geringe druksterkte van dit cementmerk (zie later).

TABEL I
Samenstelling van silicaatcementpoeders in gewichtsprocenten

kolom	1	2	3	4	5	6	7	8	9
cement- poeder	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Ca	F	Na ₂ O	Na	P ₂ O ₅	gloeiverlies ¹⁾
	%	%	%	%	%	%	%	%	% °C
SA	47.2	33.1	10.4			8.7			0.7 900
SB ²⁾	44.0	21.4	13.6			2.6		7.6	0.8 120
SC ³⁾	32.0	29.5		8.6	14.3		7.3	5.8	2.4 850
SD	39.9	27.7		5.9	15.4		6.6	4.0	0.8 110
SE ⁴⁾	35.1	29.9		7.9	14.2		7.3	5.4	0.1 120
SF ⁵⁾	14.6	15.6		3.2	5.9		2.9	2.1	0.1 120
SG	37.7	31.7		6.2	12.9		7.4	3.3	0.9 900
SH ⁶⁾	29.7	23.1	5.8			7.6		24.0	2.7 900
SI ⁷⁾	41.7	28.1		6.7	12.2		7.6	2.2	1.0 900
SJ	39.7	35.8		3.2	11.0		6.5	3.9	0.0 110
SK	40.1	29.8		6.6	14.3		6.3	3.2	1.1 900
SL ⁸⁾	36.5	26.3		5.9	12.0		4.6	3.2	6.9 900

1) Het gloeiverlies bij 900° van cementen, die fluoriden bevatten, kan fout zijn door het vervluchtigen van SiF₄.

2) Bevat 0,9% berylliumoxyde (BeO) en 0,3% nikkeloxyde (NiO).

3) Bevat 0,3% strontium (Sr).

4) Bevat 0,2% ferrioxxyde (Fe₂O₃).

5) Bevat 53,2% zinkoxyde (ZnO); 2,3% magnesia (MgO) en 0,1% ferrioxxyde (Fe₂O₃); het is geen echt silicaatcement, maar een silico-Zn-phosphaatcement combinatie.

6) Bevat 4,1% zinkoxyde (ZnO); 2,9% berylliumoxyde (BeO) en 0,2% magnesia (MgO).

7) Bevat 0,5% lithiumoxyde (Li₂O).

8) Bevat 9,4% zinkoxyde en 0,5% magnesia (MgO) daarom een silico-Zn-phosphaatcement combinatie.

Het poeder van cement SF bevat meer dan 53% zinkoxyde, hetgeen dit cementmerk als een kruising tussen silicaatcement en zinkphosphaatcement kenmerkt. Een microscopisch onderzoek van dit poeder wees er op, dat bij de bereiding van het poeder het zinkoxyde met de grondstoffen voor het silicaatcement vooraf mede was samengesmolten, maar dat deze samensmelting niet volledig was.

Het poeder van cement SL is een mechanisch mengsel van silicaat- en zinkphosphaatcementpoeders in een verhouding van ongeveer 9 tot 1. Voor de cementsoort, waarin men sommige eigenschappen van silicaat- en zinkphosphaatcement met elkaar wil verenigen, blijkt een mechanisch mengsel in het algemeen gesproken betere fysieke eigenschappen te geven dan het vooraf samensmelten van de beide poeder-soorten, zoals bij cement SF van zoëven het geval was.

Tabel II geeft de samenstelling van de vloeistoffen behorende bij de cementpoeders van Tabel I. Zij zijn daarbij in dezelfde volgorde geplaatst, dus vloeistof A behoort bij poeder A, enz.

De silicaatcementvloeistoffen zijn waterige oplossingen van phosphorzuur (H₃PO₄), waaraan aluminium of zinkzouten dan wel beide

TABEL II
 Samenstelling van silicaatcementvloeistoffen in gewichtsprocenten

kolom	1	2	3	4	5	6	7	8
cement- vloei- stof	Analyses				berekend			
	PO ₄	Al	Zn	Mg	vrij H ₃ PO ₄	gebonden H ₂ PO ₄	totaal H ₃ PO ₄	water ¹⁾
	%	%	%	%	%	%	%	%
SA ²⁾	60.1	1.9	7.7		47.6	14.5	62.1	28.3
SB ²⁾	52.3	2.1	6.2	0.1	39.8	14.2	54.0	37.6
SC ³⁾	56.8	2.1	2.5	0.7	46.5	12.1	58.6	36.1
SD ²⁾	47.4	2.3	5.6		35.0	13.8	48.8	43.3
SE ⁴⁾	56.1	2.4	3.1	0.8	44.1	13.8	57.9	35.8
SF ⁴⁾	55.7	2.4	3.1	0.7	43.6	13.9	57.5	36.3
SG ²⁾	48.6		9.1		41.1	9.1	50.2	40.7
SH ^{2) 5)}	51.9	3.3			41.7	11.8	53.5	43.2
SI ²⁾	51.7	2.5	5.8		37.6	15.7	53.3	38.4
SJ ²⁾	48.6		8.9		41.3	8.9	50.2	40.9
SK ²⁾	48.1	1.9	4.4		38.3	11.3	49.6	44.1
SL ²⁾	48.1	1.9	4.4		38.3	11.3	49.6	44.1

¹⁾ waterhoeveelheid berekend uit verschil.

²⁾ bevat minder dan 0.0002% arseen.

³⁾ bevat 0.0002% arseen.

⁴⁾ bevat 0.0005% arseen.

⁵⁾ bevat 0.3% calcium.

zijn toegevoegd. Zij komen wat samenstelling betreft vrij aardig overeen met de zinkphosphaatcementvloeistoffen, maar in het algemeen is hun waterpercentage hoger en hun phosphorzuurgehalte lager.

Uit de gevonden analysecijfers werden enige berekeningen gemaakt (Tabel I, kolom 5, 6, 7 en 8). Kolom 7 „totaal H₃PO₄” werd verkregen uit de experimenteel gevonden hoeveelheid P₂O₅ in de vloeistof, ongeacht of het gebonden als fosphaat of als vrij phosphorzuur aanwezig was. Kolom 6 „gebonden H₃PO₄” geeft de hoeveelheid phosphorzuur aan, die nodig is om met de aanwezige hoeveelheid zink, aluminium en magnesium (kolommen 2, 3 en 4) neutrale fosfaten te vormen. Kolom 5 „vrij phosphorzuur” werd verkregen door het aftrekken van kolom 7 en geeft de totale hoeveelheid ongebonden phosphorzuur aan. Het waterpercentage (kolom 8) werd berekend door de som van Al, Mg, Zn en totaal H₃PO₄ (kolommen 2, 3, 4 en 7) van 100 af te trekken.

Sporen arsenicum zijn vaak in de cementpoeders en soms in de vloeistoffen aan te tonen. Het is buitengewoon lastig om alle arsenicum uit de poeders te verwijderen, aangezien het als een verontreiniging in een of meer van de grondstoffen, waaruit de poeders gemaakt worden, kan voorkomen. Het is echter niet het verlangen van iets onmogelijks om te eisen, dat de poeders en de vloeistoffen met een zuiverheid geleverd worden, waarbij zij minder dan twee delen in water oplosbaar arsenicum per miljoen delen cement bevatten. De methode om de hoeveel-

TABEL III

Spectrochemische analyses van silicaatcementpoeders en vloeistoffen

cement-poeders	hoofdbestanddelen	bestanddelen aanwezig in hoeveelheden minder dan 0.1% en sporen
SA	Al, Ca, Na, Si	Ba, Cr, Fe, Ga, K, Li, Mg, Mn, Mo, Pb, Sr, U, V.
SB	Al, Be, Ca, Na, Ni, P, Si	Cr, Fe, Ga, K, Mg, Mn, Pb, Sr, Ti.
SC	Al, Ca, F, Na, P, Si, Sr	Cr, Fe, Ga, K, Mg, Mn, Pb, Ti, V.
SD	Al, Ca, F, Na, P, Si	Ba, Cr, Fe, Ga, K, Li, Mg, Pb, Sr, V.
SE	Al, Ca, F, Fe, Na, P, Si	B, Ba, Cr, Ga, K, Li, Mg, Mn, Mo, Pb, Sr, V.
SF	Al, Ca, F, Fe, Mg, Na, P, Si, Zn	Ba, Cr, Ga, K, Li, Mn, Pb, Sr, V.
SG	Al, Ca, F, Na, P, Pb, Si	Cr, Fe, Ga, K, Mg, Mn, Ni, Sr, Ti, V, Zn.
SH	Al, Be, Ca, Mg, Na, P, Si, Zn	Ba, Cr, Fe, Ga, K, Li, Mn, Mo, Pb, Sr, U, V.
SI	Al, Ca, F, Li, Na, P, Si	Ba, Cr, Fe, Ga, K, Mg, Mn, Pb, V.
SJ	Al, Ca, F, Na, P, Si	Cr, Fe, Ga, K, Li, Mg, Ni, Pb, V.
SK	Al, Ca, F, Na, P, Si	Cr, Fe, Ga, K, Li, Mg, Pb, V.
SL	Al, Ca, F, Mg, Na, P, Si, Zn	Cr, Fe, Ga, K, Li, Pb, V.
cement-vloeistof		
SA	Al, P, Zn	Ba, Ca, Cr, Fe, Ga, Mg, Pb, Si, Sr.
SB	Al, Ca, Mg, P, Zn	Fe, Si, Sr.
SC	Al, Mg, P, Zn	Ca, Fe, Pb, Si.
SD	Al, P, Zn	Ba, Ca, Fe, Ga, Mg, Pb, Si, Sr.
SE	Al, Mg, P, Zn	Ba, Ca, Fe, Ga, Ni, Pb, Si, Sr, V.
SF	Al, Mg, P, Zn	Ba, Ca, Fe, Ga, Ni, Pb, Si, Sr, V.
SG	P, Zn	Al, Ca, Cu, Fe, Mg, Pb, Si.
SH	Al, Ca, P	Fe, Mg, Pb, Si, Sr, Zn.
SI	Al, Li, P, Zn	Ca, Mg, Pb, Si.
SJ	P, Zn	Al, Ca, Fe, Mg, Pb, Si, Sr.
SK	Al, P, Zn	Ca, Fe, Mg, Pb, Si.
SL	Al, P, Zn	Ca, Fe, Mg, Pb, Si.

heid in water oplosbaar arseen in cement te bepalen is aangegeven in de specificatie no. 9 betreffende silicaatcementen.

Techniek van aanmaken. Het is een algemeen bekend feit, dat de wijze van aanmaken van een cement een zeer grote invloed op de eigenschappen van het verharde cement heeft. Indien men cementen onderling in eigenschappen wil vergelijken, is het noodzakelijk ze op dezelfde wijze aan te maken. De volgende aanmaaktechniek werd gebruikt voor het vervaardigen van de proefmonsters (1). De hoeveelheid poeder, die aangemengd moet worden met 0.4 ml. vloeistof werd bepaald met behulp van de consistentieproef, die in de specificatie no. 9 voor silicaatcement is omschreven (2). Het aanmaken geschiedde in één minuut bij een temperatuur van 21° en een relatieve vochtigheid van 65% (3). Het aanmaakschema was: de helft van de poederhoeveelheid werd gedurende de eerste 15 seconden in de vloeistof gemengd, een

TABEL IV
Fysische eigenschappen van goedgekeurde cementen

cement	poeder in 0.4 ml vloeistof om de standaard- consistentie te verkrijgen	verhardingstijd bij mond- temperatuur	druksterkte na één week	„oplosbaarheid” gedurende eerste zeven dagen
1	2	3	4	5
	g	minuten	lb/inch ²	%
SAC	1.55	4.0	21,350	1.6
SBC	1.25	4.0	20,850	1.4
SCC	1.50	4.0	23,200	0.7
SDC	1.50	6.0	21,700	1.4
SEC	1.20	3.0	19,200	0.9
SFC	1.55	4.0	28,950	0.8
SGC	1.60	4.5	25,400	1.3

kwart gedurende de volgende 15 seconden en de rest in de laatste 30 seconden (4). Schone glasplaten, lang 6 inch, breed 3 inch en dik $\frac{1}{8}$ inch werden bij het aanmaken gebruikt.

Consistentie. Het uitvoeringsvoorschrift voor de proef ter bepaling van de consistentie is eveneens omschreven in de specificatie no. 9 betreffende silicaatcement. Alhoewel eenvoudig, is deze proef doelmatig, niet alleen om de consistentie te bepalen, maar ook om eventuele verschillen na te gaan tussen verschillende verpakkingen van eenzelfde cement. Deze proef wordt dan ook vaak door de fabrikanten gebruikt als laboratoriumcontrole op hun productie. De gekozen standaardconsistentie is het gemiddelde van de consistenties, die door een groep van medewerkende tandartsen in hun praktijk wordt gebruikt. Als maat voor de consistentie wordt opgegeven het aantal grammen poeder, dat met 0.4 ml cementvloeistof aangemaakt moet worden om een cementschijfje van 25 ± 1 mm diameter te krijgen bij het uitvoeren van de consistentieproef. De bij verschillende cementen vastgestelde waarden vindt men vermeld in Tabel IV, kolom 2.

Met nadruk moet erop gewezen worden, dat de standaardconsistentie niet de optimale consistentie is, d.w.z. de consistentie, die bij een bepaald cement de beste eigenschappen met zich mee zou brengen. De standaardconsistentie is gevonden als zijnde de gemiddelde consistentie, waarmede tandartsen in hun praktijk werken.

Verhardingstijd. De methode om de verhardingstijd te bepalen is dezelfde als beschreven bij het zinkphosfaatcement, behalve, dat het silicaatcement vanwege de kortere aanmaaktijd reeds na 2 minuten inplaats van na 3 minuten in het proefschaalte wordt gebracht.

De meeste van de thans gebruikte silicaatcementen verharden vrij snel als zij met de standaardconsistentie worden aangemaakt.

Er zijn vele factoren, die invloed uitoefenen op de verhardingstijd bij het silicaatcement. Enkele daarvan worden door de fabrikant be-

heerst, o.a. de samenstelling van het poeder, de wijze van vervaardiging, de fijnheid van het poeder en de samenstelling van de vloeistof. Vele andere factoren echter liggen in handen van de tandarts. B.v. de verhardingstijd neemt toe als de tijd van aanmaken verlengd wordt en als er minder poeder gebruikt wordt. Geen van deze twee handelingen moet men toepassen, aangezien een lange aanmaaktijd een zwakker en meer oplosbaar cement geeft en het bijmengen van te weinig poeder eveneens een zwakker cement levert, dat bovendien sneller verkleurt en grotere oplosbaarheid en krimp vertoont. De verhardingstijd wordt verkort als men de temperatuur verhoogt van de glasplaat, waarop het cement wordt aangemaakt. De verhardingstijd wordt eveneens, zij het in mindere mate, korter als men het cementpoeder ineens bij de vloeistof mengt inplaats van b.v. in 6 gelijke delen, ieder na 10 seconden.

Druksterkte. Silicaatcement is iets minder sterk dan dentine, ongeveer anderhalf maal sterker dan zinkphosfaatcement en slechts half zo sterk als amalgaam. De gemiddelde druksterkte van de meest gebruikte cementen is ongeveer 24.000 lb/inch² (Tabel IV, kolom 4). In verband met de mechanische eigenschappen moet echter met nadruk gewezen worden op de grote brosheid van silicaatcement.

Het is om die reden, dat silicaatcement niettegenstaande het ongeveer dezelfde druksterkte als dentine heeft, niet in staat is eenzelfde stootbelasting op te vangen als dentine en onder omstandigheden, die door dentine gemakkelijk worden doorstaan, afbrokkelt.

De afmeting der proefmonsters voor het nemen van drukproeven, zowel als de wijze van vervaardiging der monsters en de uitvoering der drukproeven zijn omschreven in de specificatie no. 9.

In deze specificatie wordt van een silicaatcement een minimum druksterkte van 18.000 lb/inch² geëist, die het cement, na één week bij 37° onder water bewaard te zijn, moet vertonen.

Alvorens deze minimum eis aangaande de druksterkte werd vastgesteld, werden uitgebreide proeven genomen met monsters, bewaard in water, in speeksel en in minerale oliën. De daarbij gevonden gegevens treft men in Tabel V.

Een vergelijking tussen de 6 maanden oude monsters, bewaard resp. in water, speeksel en olie (kolom 2, 4 en 6 Tabel V) toont aan, dat de silicaatcementen het sterkst waren na het bewaren in olie en het zwakst na het bewaren in water. De in speeksel bewaarde monsters waren sterker dan die in water waren bewaard. Daarom werd het water als het juiste medium voor het bewaren der monsters voor deze drukproeven geacht. Door de proeven over kortere en langere perioden uit te strekken, kon het verband tussen de druksterkte na 1 week en die na 14 maanden bewaren worden vastgesteld. Aan de hand van die gegevens was het verantwoord een korte tijdproef van één week voor de cementspecificatie te ontwikkelen. Voor het bespreken van het verband tussen de poeder : vloeistof-verhouding met de druksterkte wordt gewezen op cement SD, waarvan, zoals Tabel V kolom 1 aan-

TABEL V
Druksterkte van silicaatcementen

cement	milieu						
	gedestilleerd water			speeksel		olie	
	tijd van bewaren						
	1 week	6 maanden	14 maanden	6 maanden	14 maanden	6 maanden	14 maanden
	1	2	3	4	5	6	7
	lb/inch ²	lb/inch ²	lb/inch ²	lb/inch ²	lb/inch ²	lb/inch ²	lb/inch ²
SA	19,500	25,000	23,000	26,000	23,500	30,000	34,000
SB	10,500	15,500	14,000			22,000	20,500
SC	18,500	22,500	17,000			27,500	28,500
SD	19,500	22,500	24,000	24,000	24,500	29,000	28,500
SE	19,000	20,500	19,500	23,000	22,000	29,500	32,000
SF	19,500	20,500	18,000			29,000	32,000
SG	14,000	17,500	14,000			20,500	21,000
SH	12,000	12,500	10,500			15,000	19,000
SI	20,000	22,500	19,000			30,500	31,000
SJ	21,500	21,000	19,500	24,000	25,000	23,500	24,500
SK	19,500	23,500	19,500	27,000	21,000	29,000	33,000
SL	25,500	29,000	23,000			26,500	31,000

geeft, de druksterkte 19.500 lb/inch² bedraagt. Voor de bepaling van deze druksterkte werden de proefblokjes met de standaardconsistentie aangemaakt, waarvoor bij dit cement 1.3 gram poeder met 0.4 cc vloeistof moest worden aangemengd. Bij een poeder : vloeistof-verhouding van 1.5 gram poeder op 0.4 ml vloeistof toonde dit cement een vermeerdering van druksterkte tot 24.000 lb/inch². Daartegenover verminderde de druksterkte tot 16.500 lb/inch², als de aanmaakverhouding tot 0.8 gram poeder op 0.4 ml. vloeistof werd verminderd.

Met drukproeven kan een inzicht verkregen worden in het tijdsverloop, dat nodig is om de verhardingsreacties in het cement te doen affopen. Vijftien minuten na het begin van het aanmaken bedroeg b.v. de druksterkte van cement SD 10.000 lb/inch², hetgeen slechts 40% is van de waarde, die dit cement na 14 maanden bereikt (Tabel V). Na drie uur was de druksterkte 15.000 lb/inch², hetgeen 60% van de waarde na 14 maanden is en na een week was 80% van die druksterkte bereikt. Deze gegevens wijzen erop, dat op zijn minst 3 uur en beter nog een week verlopen moet tussen het leggen van een vulling en het polijsten. Het is namelijk niet gewenst, dat het oppervlak van een vulling bewerkt wordt, voordat de reactie tussen poeder en vloeistof voor het grootste gedeelte voldoende gevorderd is.

Oplosbaarheid en het desintegreren. Vanwege hun neiging om in de mond op te lossen, waarbij het oppervlak der vulling wat uiteenvalt (desintegreert), is het silicaatcement feitelijk slechts als tijdelijk vullingsmateriaal te waarmerken. Black beweerde, dat zijn gegevens er op wezen, dat de silicaatcementvullingen uit zijn dagen slechts een

TABEL VI
„Oplosbaarheid” van silicaatcementen in gedestilleerd water

cement	tijd van bewaren in gedest. water van 37°					totaal verlies
	1 week	2 weken	3 weken	4 weken	5 weken	
	gewichtsverlies in %					
1	2	3	4	5	6	
SA	0.3	0.6	0.4	0.4	0.3	4.7
SB	3.5	0.6	0.4	0.4	0.3	5.2
SC	1.9	0.5	0.3	0.3	0.2	3.2
SD	0.6	0.2	0.1	0.1	0.1	1.1
SE	2.4	0.3	0.2	0.2	0.1	3.2
SF ¹⁾	0.2	0.1				
SG	2.7	0.7	0.5	0.5	0.3	4.7
SH	5.0	1.3	0.8	0.6	0.6	8.3
SI	1.5	0.3	0.2	0.2	0.2	2.4
SJ	2.8	0.5	0.3	0.3	0.2	4.1
SK	1.3	0.4	0.3	0.3	0.2	2.5
SL ¹⁾	2.0	0.3	0.1	0.1	0.1	2.6
ZN ²⁾	0.13	0.07	0.06			

¹⁾ geen werkelijk silicaatcement.

²⁾ zinkphosphaatcement.

levensduur van niet meer dan 2 jaren hadden. De vullingen hadden dan hun contactpunt verloren, waren hun oorspronkelijke vorm kwijt en waren verkleurd. Volgens de groep tandartsen, die bij het cementonderzoek met het Bureau of Standards medewerkten is de gemiddelde levensduur van een vulling, gemaakt met de tegenwoordige silicaatcementen, op $4\frac{1}{2}$ jaar te stellen. In verband met deze feiten is mischien het onderzoek inzake de oplosbaarheid van silicaatcement een van de belangrijkste onderdelen van het cementonderzoek. De methode, waarop de oplosbaarheid van het cement werd nagegaan is omschreven in de specificatie no. 9. De gegevens, die bij goedgekeurde cementen omtrent de oplosbaarheid zijn vastgesteld vindt men in kolom 5 van Tabel IV. Ter aanvulling van de aldaar vermelde gegevens, welke proeven betroffen, waarbij de monsters één week in water werden bewaard, werden proeven aangezet, waarbij de monsters 5 weken in water bewaard werden. De uitkomsten daarvan zijn in Tabel VI opgenomen.

Bij de kennisneming der cijfers valt het op, dat de cementen SA, SB en SH, die geen fluoor bevatten (zie Tabel I), de grootste oplosbaarheid hebben (Tabel VI). Dat kan erop wijzen, dat de aanwezigheid van fluoor de „oplosbaarheid” vermindert. De opmerkelijk grote oplosbaarheid van cement SH wordt mogelijk veroorzaakt door de grote hoeveelheid fosfaat, die dit cement bevat (Tabel I).

Globaal gezien bestaat er een zeker verband tussen „Oplosbaarheid” (Tabel VI) en druksterkte (Tabel V). Zo was b.v. cement SD het

minst oplosbaar en vertoonde na 14 maanden bewaren de grootste druksterkte (Tabel V), terwijl cement SH, dat het meest oplosbaar was, de kleinste druksterkte bezat.

In Tabel VI is ook de „oplosbaarheid” van een zinkphosphaatcement (Zn) opgegeven. Deze is zeer laag, veel lager dan die van de silicaatcementen. Dit is niet in overeenstemming met de klinische ervaring omtrent de beide cementsoorten. Klinisch staat namelijk vast, dat zinkphosphaatcementen in de mond sneller desintegreren dan silicaatcementen. Andere factoren dus dan de directe „oplosbaarheid” zoals deze hier bepaald wordt, moeten daarom in de mond een rol spelen. Onder deze factoren kan de weerstand tegen afslijting genoemd worden (silicaatcement is veel harder en beter bestand tegen krassen). Verder moet in dit verband op de invloed van zwavelwaterstof gewezen worden. Zinkphosphaatcement wordt snel door H_2S aangetast, terwijl silicaatcement er bijna niet door aangetast wordt. Voor iedere cementgroep afzonderlijk zijn de proeven betreffende de „oplosbaarheid” wel aanwijzend, maar men kan, om de klinische levensduur van de verschillende cementgroepen met elkaar te vergelijken, geen gebruik maken van hun respectievelijke „oplosbaarheden”, zoals deze hier bepaald worden.

Silicaatcementvullingen worden na het leggen veelal in de mond „gepolijst”, maar bezitten daarna niet meer het gladde oppervlak, dat zij, gelegd tegen een gladde cellophaanmatrix, oorspronkelijk hadden. Om de invloed op de „oplosbaarheid” na te gaan van de toestand, waarin het cementoppervlak zich bevindt, werden de schijfjes van cement SZ ruw gemaakt met carborundumpoeder no. 150. De „oplosbaarheid” van de ruw gemaakte schijfjes verschilde practisch niet met de „oplosbaarheid” van schijfjes met gladde oppervlakken.

Schijfjes van cement SD werden vergruisd tot een poeder, dat de standaardzeef no. 200 passeerde. De mate van „oplosbaarheid” van het vergruisde cement was ongeveer viermaal (2.3%) zo groot als dat van de oorspronkelijke schijfjes (0.6%). Deze toename is natuurlijk toe te schrijven aan het veel grotere oppervlak, dat het cementgruis, in vergelijking met de cementschijfjes, aan de inwerking van het oplosmiddel blootstelt. Verpoederd glazuur van natuurlijke tanden vertoont, onderworpen aan dezelfde proef, een oplosbaarheid van 0.8%.

De „oplosbaarheid” van het oorspronkelijke poeder van cement SA werd onderzocht omdat de mogelijkheid bestond, dat de hoge oplosbaarheid van dit cement (3.0%) aan een grote oplosbaarheid van het oorspronkelijke cementpoeder zou zijn toe te schrijven. Men zou in dat geval de oplosbare componenten van een poeder mogelijk eerst kunnen uitlogen en zodoende een cement met lage oplosbaarheid kunnen verkrijgen.

Voor de uitvoering van dit onderzoek werden ongeveer 3 gram poeder van het cement SA in een platinakroes met 100 cc gedestilleerd water gedurende één uur op een stoombad uitgetrokken. Na affiltratie werd het filtraat bij 120° tot constant gewicht gedroogd. Het gewichtsverlies van het poeder bedroeg slechts 0.4%. Aangezien het

TABEL VII

Veranderingen in de ph bij silicaatcementen met de tijd ¹⁾

cement	poeder	ph waarden ³⁾						
		15 minuten	20 minuten	1 uur	2 uur	4 uur	6 uur	24 uur
	gram ²⁾	ph	ph	ph	ph	ph	ph	ph
SA	0.90	3.5	3.9	4.4	4.7	4.9	5.3	5.5
SD	1.30	3.6	5.0	5.5	5.4	5.5	5.6	5.8
SH	0.80	2.8	3.3	3.9	4.2	4.5	4.8	4.8
SJ	1.20	3.7	4.6	4.7	4.6	4.8	4.9	5.6

¹⁾ gerekend vanaf het begin van het aanmaken.

²⁾ gram poeder gemengd met 0.4 ml vloeistof om standaardconsistentie te krijgen.

³⁾ gebruikt gedestilleerd water had een ph van 5.6 tot 6.0.

gewichtsverlies van cement SA na één week 3.0% bedroeg (Tabel VI) is het duidelijk, dat de slechts 0.4% „oplosbaarheid” van het poeder deze 3.0% niet kan verklaren. Bij beschouwing van dit niet verwachte resultaat moet men bovendien nog in aanmerking nemen, dat het poeder een veel groter oppervlak voor inwerking aan het oplosmiddel gaf dan het cementschijfje. Bovendien werd het poeder bij 100° uitgetrokken en het cementschijfje slechts bij 37°.

Zuurgraad. Men heeft gedurende vele jaren de mening aangehangen, dat irritatie van de pulpa onder silicaatcementvulling toe te schrijven zou zijn aan zure bestanddelen, die door het zich in de caviteit bevindende cement steeds zouden worden afgegeven. Om deze theorie te onderzoeken heeft Cr o w e l l vele ph-onderzoekingen verricht aan oplossingen, die door het uittrekken van verschillende cementen met gedestilleerd water worden verkregen. Zijn bevindingen bij drie verschillende cementmerken waren, dat na 7 dagen uittrekken de oplossingen een ph van resp. 5.6; 5.8 en 5.5 vertoonden.

Bij het onderzoek, dat het Bureau of Standards verrichtte, werd de zuurgraad (ph) bepaald van cementpoeder, cementvloeistof en het verharde cement (zowel totaal verhard als in het nog plastische stadium). Deze bepalingen werden verricht bij (1) oplossingen, die verkregen werden door het mengen van één gram cementpoeder in 25 ml. gedestilleerd water, (2) oplossingen verkregen door 0.4 ml. cementvloeistof met 25 ml. gedestilleerd water te verdunnen en (3) oplossingen verkregen door 0.5 ml aangemaakt cement in 25 ml gedestilleerd water te bewaren.

Volgens deze methoden werden alle cementpoeders onderzocht en met uitzondering van cement SH bleken zij allen licht alkalisch te zijn (ph 7.5 tot 7.6). Het cementpoeder SH, dat, zoals Tabel I aangeeft, veel fosfaat bevat, toonde een zure reactie (ph 5.3). De cementvloeistoffen (Tabel II) geven ph-waarden, gelegen tussen 1.9 en 2.3. De gevonden gegevens bij gedeeltelijk verharde en totaal verharde

cementen, welke bij vier verschillende cementen werden nagegaan, vermeldt Tabel VII.

Uit de gegevens van Tabel VII blijkt, dat de oplossingen, verkregen bij het uittrekken van het cement, 15 minuten nadat het aangemaakt werd nog gedeceideerd zuur zijn. Deze zuurgraad daalt echter voortdurend en 24 uur na het aanmaken heeft de aldus bepaalde zuurgraad van het cement het neutrale punt benaderd.

Op het moment, dat het nog plastische cement in de caviteit wordt aangebracht, is de zuurgraad relatief hoog. Waarschijnlijk is het deze toestand, waarin het cement dan nog verkeert, die aansprakelijk moet worden gesteld voor het toebrengen van de grootste schade aan de pulpa. Dit heeft zeer zeker een grote waarschijnlijkheid als de caviteit vooraf excessief is drooggemaakt, waardoor de dentinekanaaltjes snel wat vloeistof uit het nog plastische cement opzuigen. De noodzakelijkheid om de caviteitswanden vooraf van een vernislaag of anderszins te voorzien, treedt hier wel duidelijk naar voren.

Alle cementen bleken 24 uur na het aanmaken een zuurgraad te geven, die gelijk was aan die van het gedestilleerde water, dat voor de proeven gebruikt wordt (ph 5.6 tot 6.0). (Het cement SH, dat veel fosphaten bevat, bleef iets zuurder).

Opaalheid en brekingsindex. Een materiaal kan doorschijnend of ondoorschijnend zijn. Een gedeeltelijk ondoorschijnend materiaal noemt men opaal en de mate van ondoorzichtig zijn wordt als de opaalheid aangeduid.

Het silicaatcement dankt zijn veelvuldige toepassing voor een groot deel aan zijn optische eigenschappen. Een tandarts kan met enige zorg de kleur en de tint van dit materiaal zo doen uitvallen, dat deze overeenstemmen met die van de te vullen tand. Een op goede wijze door de fabrikant vervaardigd silicaatcement kan, wat betreft de opaalheid, zo gelijken op die, welke het tandglazuur met het daaronder gelegen dentine samen te zien geven, dat een ongewapend oog het verschil in lichtbrekingseffecten tussen de silicaatcementvulling en het omringende tandweefsel moeilijk kan waarnemen.

Daarvoor is in de eerste plaats nodig, dat de brekingsindex van het silicaatcement die van het glazuur en van het dentine benadert. De brekingsindex van glazuur is ± 1.6 en van dentine ± 1.56 . Van silicaatcementpoeder ligt de brekingsindex tussen 1.47 en 1.60. De matrix, waardoor de poederdeeltjes in het verharde cement zijn omgeven, heeft een brekingsindex tussen 1.45 en 1.48.

De mate van ondoorschijnendheid, van een glazuurlaag van 1 mm dikte varieert tussen 21 en 67% en die van dentine tussen 50 en 91%.

De gemiddelde ondoorschijnendheid van glazuur en dentine is dus respectievelijk 39% en 70%. De ondoorschijnendheid van silicaatcementen schommelt bij de verschillende merken en kleuren tussen 23 en 57% (deze percentages werden bepaald met behulp van de Priest-Lange reflectometer).

Het is voor een tandarts practisch onmogelijk om precies de mate van ondoorschijnendheid van het tandweefsel te bereiken. Het verschil

in opaalheid van glazuur en dentine zou voor het maken van een vulling twee soorten silicaatcementen verlangen. Kleine verschillen in optische eigenschappen echter neemt het ongewapende oog niet waar, vooral als het vullingen betreft met gebogen oppervlakken of op half verborgen plaatsen.

In het algemeen gesproken is het voldoende, dat men de kleur van het cement kiest, die overeenkomt met de kleur van de tand en dat daarbij cementmerken gebruikt worden, waarvan de ondoorschijnendheid gelegen is tussen de waarden, die daarvoor in de specificatie no. 9 van silicaatcement als grenzen zijn opgegeven.

In het laboratorium kan de mate van ondoorschijnend zijn van de cementen bepaald worden door stukjes cement te vergelijken met een reeks melkglazen, met oplopende ondoorschijnendheid. De cementen worden met deze standaardglazen vergeleken door met water bedekte

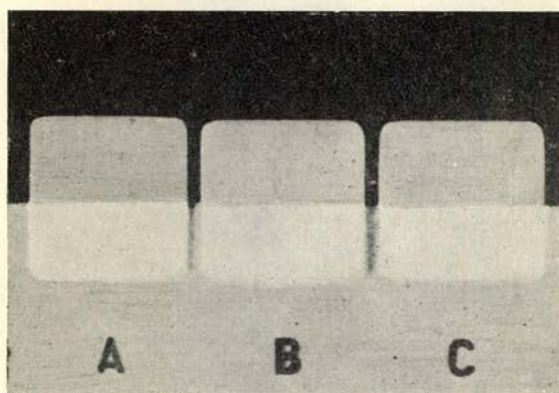


Fig. 2

stukjes cement van 1 mm dikte en de standaardglazen te plaatsen tegen een half wit en zwarte achtergrond en de verschillen bij doorzicht na te gaan (zie fig. 2).

Deze vergelijkingsproeven moet men niet uitvoeren met vers vervaardigde stukjes cement, omdat deze na verloop van een paar uur meer doorzichtig worden. Hetzelfde is het geval met silicaatvullingen; ook deze worden na verloop van enige dagen minder opaal, dus doorschijnender. De zinkfosfaatcementen zijn voor 100% ondoorschijnend als zij op de bovenvermelde wijze worden onderzocht. Dit is dan ook de oorzaak, dat zij in de mond zo opvallen als zij als materiaal voor vullingen worden gebruikt.

Hardheid. Hardheid is een vaag begrip en het is nodig, dat men nader aangeeft, welke soort hardheid men beschouwt. Een doelmatige methode om de hardheid van tanden en cementen te bepalen is het meten van de blijvende vervorming, welke bij een materiaal optreedt, als men tegen zijn oppervlak met een bekende kracht een voorwerp

van bepaalde vorm (een bol, een snijkant van een mes of een puntig instrument) drukt. De moeilijkheden om met deze methode de hardheid van brosse materialen als glazuur te bepalen zijn overwonnen bij het toestel van Knoop. Bij dit instrument wordt als indruklichaam een diamanten vierzijdige pyramide gebruikt. De ruitvormige indrukken, die het diamanten indruklichaam van Knoop in glazuur (boven) en dentine (onder) maakt, toont fig. 3.

De nauwkeurigheid, waarmede de gemaakte indruk ook bij de maximum belasting kan worden gemeten, maken dit instrument bij

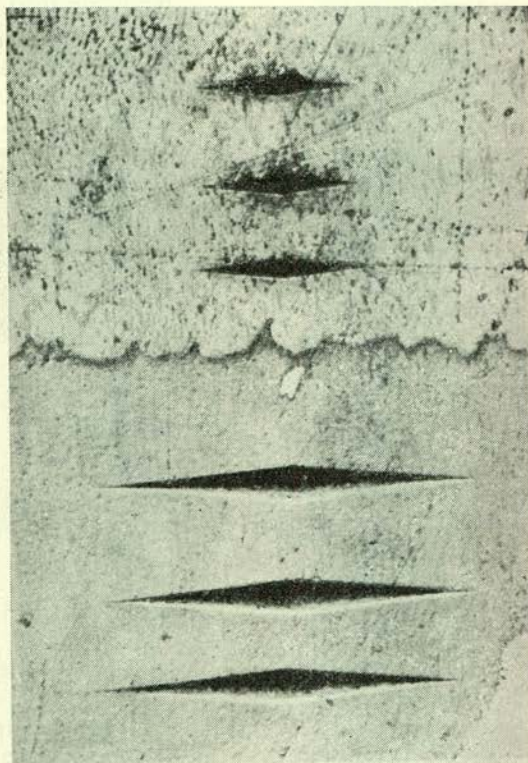


Fig. 3

uitstek geschikt voor het bepalen van de hardheid van glazuur en andere soortgelijke brosse materialen, o.a. silicaatcement.

Tabel VIII geeft de numerieke waarden, die de relatieve hardheid aangeven van een aantal stoffen, die voor de tandheelkunde van belang zijn.

De hardheidsnummers, zoals Tabel VIII die vermeldt, geven de verhouding weer tussen de totale belasting en de grootste doorsnede van

TABEL VIII
Hardheid volgens K n o o p

materiaal	belasting gedeeld door opp. indruk	materiaal	belasting gedeeld door opp. indruk
	kg/mm ²		kg/mm ²
glazuur	267	vinyl hars	13
dentine	55	phenol. formal. hars	27
amalgam	90	met. acryl. meth. est.	20
porcelein	415	protheserubber	13
24—K goud (geg.)	22	koperen munt	157
24—K goud (gewalst)	38	voorwerp glas	477
22—K goud	76	staal	752
silicaatcement	54	gehard staal	880
Zn-phosphaatcement	36	diamant	8.000

de indruk, of anders uitgedrukt, ze zijn de belasting in kg per vierkante mm op het oppervlak van de indruk. Afhangende van de vorm van het indruklichaam (bolvormig, pyramidaal of anderszins) kunnen de hardheidsnummers, bepaald met andere instrumenten, verschillen van die, opgegeven in Tabel VIII, maar in de relatieve volgorde der onderzochte stoffen komt daarbij dan geen verandering.

Uit de in de tabel vermelde waarde 54 voor silicaatcement blijkt, dat de relatieve hardheid practisch gelijk is aan die van dentine. Dit betekent echter niet, dat deze beide materialen b.v. dezelfde weerstand tegen slijtage zouden hebben.

Volumeveranderingen. De thermische expansie van menselijke tanden is 8×10^{-6} (één centimeter wordt per graad Celsius 8 millioenste cm langer). Silicaatcement vertoont een thermische expansie, die practisch gelijk is aan die van glazuur. Van amalgam werd deze eveneens gemeten en ongeveer drie maal zo groot als die van tandweefsel bevonden (Tabel XII, Hoofdstuk V, T. v. T. 1952, blz. 269 vermeldt de uitzettingscoëfficiënt van meerdere materialen, die voor de tandheelkunde van belang zijn). Aangezien de uitzettingscoëfficiënten van het silicaatcement en van het tandweefsel nagenoeg gelijk zijn, zullen zich bij temperatuurwijzigingen in de mond aan de randen der silicaatcementvullingen geen wijzigingen voordoen. Ook zal daardoor bij diepe vullingen in het geval van temperatuurwijzigingen geen druk op het pulpadak veroorzaakt worden. In dit opzicht is dus silicaatcement een ideaal materiaal voor vullingen.

(Wordt vervolgd)