Atomistic Origins of Fracture Toughness of Bioactive Glass Cement During Setting

Doktori tézisek

Tian Kun

Klinikai orvostudományok doktori iskola Semmelweis Egyetem





Témavezető:	Dr. Dobó Nagy Csaba, egyetemi tanár, Ph.D
Hivatalos bírálók:	Dr. Turzó Kinga, egyetemi docens, Ph.D Prof. Dr. Kellermayer Miklós, egyetemi tanár, MTA doktor, Ph.D
Szigorlati bizottság elnöke:	Prof. Dr. Hermann Péter, egyetemi tanár, Ph.D
Szigorlati bizottság tagja:	Prof. Dr. Hegedűs Csaba, egyetemi tanár, Ph.D Dr. Fábián Gábor, egyetemi docens, Ph.D

Budapest 2014

1 Bevezetés

1.1 Előzmények és megválaszolandó kérdések

Az üvegionomer cementeket (GIC) az elmúlt 40 évben folyamatos fejlesztés következtében kiterjedten alkalmazták a fogászat mellett az orthopéd sebészetben és más területeken.¹ A GIC kiterjedt irodalma szerint átfogóan vizsgálták elsősorban az anyag szerkezetét, kötési mechanizmusát,

és a kötést követően annak kémiai, fizikai és mechanikai tulajdonságait, akárcsak biokompatibilitását. Újabb tanulmányok szilikát géllel fedett, reakcióba nem lépő üvegtöltelék és só kötéssel kapcsolódó poliakrilát gél matrix kompozitjaként tartják számon (1. Ábra).¹ A kötés sav-bázis reakció révén jön létre a folyékony polimer és a por formátumú üveg között. Az üvegtöltelék felszínén kialakuló Al³⁺/Ca²⁺ -poliakrilát



1. Ábra. Kvalitatív képviselete a mikromezo keresztül scopic GIC szerkezete, valamint a felület és a fogak közötti GIC / csont.

sóhíd köti az összetevőket. Emellett a szilikát gél (Si(OH)₄•X(H₂O)) és a különféle foszfátok (H_x(PO₄)^{(3-x)-}, x = 0-3) létrehoznak egy szervetlen vázat, amely a tartósan fennálló mechanikai tulajdonságokat befolyásolják.² A GIC és a fogak, illetve a csont felszíne között tartósan kialakul egy ioncserélő határfelület.³ A megkötött GIC egy szilárd anyag, amely megfelelően erős, de törékeny tulajdonsága miatt a terhelő erőknek csak egy határig képes ellenállni.⁴ A törésfelület tovaterjedése elsősorban a sókötés és a határfelület mentén megy végbe túlterhelés esetén.⁵

Az Al-poliakrilát sóhíd beható tanulmányozása (IR és NMR stb. technikákkal) azt az eredményt hozta, hogy a cementképződés során létrejövő Al koordinátáinak egy része $IV \rightarrow V \rightarrow VI$ felelős az anyag tulajdonságának időbeni változásaiért. Nevezetesen, az Al(VI) összes koordinátján létrejövő kötések és a keresztkötések kialakulását tartották szükségesnek a jó mechanikai tulajdonságok zálogaként.^{6,7} Számos tanulmány igazolta, hogy a GIC-ek rendelkeznek jelentős keresztkötéssel, de ennek ellenére törékenynek bizonyult, ezért az anyagtudomány számára továbbra is fenn áll a kérdés, hogy a gyengébb törési ellenállását⁴ az anyagnak mi okozza.⁸

DS/ISO/R 1565:1978 szabvány is a GIC esetében egy kb. 24 órás utókötést követően írja elő annak anyagi és mechanikai tulajdonságainak vizsgálatát. Azonban erről az utókötési szakaszról alig, vagy egyáltalán nem rendelkezünk atomi szintű ismeretekkel.

2 Célkitűzés

A GIC-ről szerzett ismereteink alapján a dolgozat a következő célkitűzésekre kíván választ találni:

- A GIC-ről és fogászati anyagokról rendelkezésre álló irodalom elmélyült tanulmányozása révén egy módosított protokoll kidolgozása a tudományos vizsgálatok számára;
- A GIC mikroszkópos szerkezetének és kötési dinamikájának pontos jellemzése;
- Értelmezni a törési ellenállás atomi szintű eseményeit, amely ésszerű módosítás és tervezés révén egy a klinikumban jobb minőségű anyaghoz vezethet;
- A legújabb kísérleti módszereket elsőként alkalmazni a GIC szerkezeti, energetikai és időbeni változásainak meghatározása érdekében.

3 Anyagok és módszerek

Ez a dolgozat a közönséges GIC transz-diszciplináris megközelítésű jellemzését nyújtja egy új fejlesztés érdekében az ésszerű tervezés számára, amely magábafoglalja a Hertzes indentálás és azt követő törési mechanizmust értelmező vizsgálatokat, az atomi szintű *in situ* szerkezeti, energetikai és dinamikai vizsgálatokat neutron vizsgáló módszer

alkalmazásával, valamint differenciál pásztázó kalorimetria (DSC), CTS és kvantum elmélet alkalmazásával.

3. 1. Mechanikai és fraktográfiai vizsgálatok

GIC mintákon végzett Hertzes indentálás (**2. Ábra**) és azt követő törés mechanizmus vizsgálata 2D és 3D képalkotó módszerekkel.



2. Ábra. Hertzes indentálás teszt geometria.

3. 2. Neutron kísérletek

A kötés dinamikájának vizsgálata és atomi szintű szerkezetváltozások követése neutron Compton szórás NCS (**3. Ábra**) és kis és nagyszögű neutron szórás SANS/WANS módszerekkel (**4. Ábra**).







4. Ábra. Metszeti diagram Nimród mutatja a fő szerkezeti elemek.¹³

3. 3. Kiegészítő kísérletek

A GIC kompozit és annak két komponensének kísérleti jellemzése differenciális pásztázó kalorimetria DSC és koherens terahertz spektroszkópia CTS módszerekkel, valamint kvantum elmélet módszerével szimuláltuk az elektron szerkezetet, energia szinteket és a kötést.

4 Eredmények

4.1. Mechanikai és fraktográfiai vizsgálatok

A mechanikai (**5. Ábra**) és fraktográfiai vizsgálataink megerősítették, egyrészt, hogy a megkötött anyag porózus, másrészt, hogy a Hertzes



5. Ábra. Tipikus erő-elmozdulás telek, bemutatott% meghibásodási terhelés függvényében% elmozdulás a kudarc.⁵



indentálásra a törékeny GIC leggyengébb határfelülete az üvegtöltelék és a poliakrilát sókötésű gél matrix mentén alakul ki (**6. Ábra**).

6. Ábra. Nano CT kép azt mutatja, hogy mikrorepedéseket szaporítási mentén a felület a mátrix és az üveg magok (nyíl és ovális).⁵





7. Ábra. Kalibrált NCS csúcsszélességeket vs törési szívósság a előnyt jelentenek anyagokat..



8. Abra. Kalibrált törési szívósság GIC reprezentatív hiba található. A kijelölt csatolás pont, amelyben pont és határfelületi feszültség zóna is jelölve.

frekvenciájában, valamint a hydrogen momentum megoszlásában mutatott változást a kötés folyamata alatt. Ezek az eredmények a GIC kompozit NCS vizsgálatából származtak és ezt használtuk fel, hogy az anyag belső törési ellenállását határozzuk meg Mpam^{0.5} (7. Ábra)

mértékegységben. A töréssel szembeni ellenállás egyenletes, bár nem monoton csökkenést mutatott a kötés időbeni végbemenetele alatt, amely érték váratlanul kb. 16 óránál visszatért az eredeti értékre (**8. Ábra**).

A SANS és WANS eredmények oscillációs trended mutattak, és alátámasztották az Al(IV) kordináció kialakulását kb. 10-16 óra elteltével (9. Ábra).



9. Ábra. a, S (Q), a GIC idősorok és üveg (kék szaggatott vonal). Porod tartomány és FSDP jelöli; **b**, integrált csúcs alatti terület az S (Q) görbék (fent) és a First éles diffrakciós csúcs pozíció FSDP (alul).

4. 3. Kiegészítő kísérletek

A koherens terahertz _ spektroszkópia (CTS) nem monoton, de hullámzó **G** trendet mutatott a kötés első 16 órájában, ahol a 3. óránál egy 'coupling point' látszott, amikor még a gél kialakulás folyamata megy végbe, mely 10. vál a határfelületen az üveg és a polimer között jön létre (10. Ábra).



10. Ábra. A zöld nyoma GIC spektrális válasz frekvencián 220-325 GHz.



11. Ábra. TEM kép egy részecske, felfedve komplex fázis szétválasztás.

Transzmissziós elektronmikroszkópos képek igazolták az üveg nanoszerkezet kiterjedt fázis-elválását (**11. Ábra**), amit a két hegyes üvegátalakulás Tg csúcs mutatott a DSC mérésünkben az üveg komponensben (**12. Ábra**).



12. Ábra. DSC kimenet.

Kvantum-kémiai számítások is alátámasztották az NMR vizsgálattal igazolt megfigyelést, miszerint az V és VI koordinátáknak a kialakulását az Al(IV) előzi meg (**13. Ábra**); Az elmélet és



13. Ábra. ²⁷Al NMR előrejelzéseket.

gyakorlat egyaránt alátámaszja a modell megbízhatóságát. Ámbár az átfedések miatt (Al(IV) forrása az V és VI koordináta) azt is jelentheti, hogy további részletesebb modellezésnek is lehet létjogosultsága.



14. Ábra. Kollektív szervesszervetlen vibrációt PAA szál csatlakozik egy alumínium-szilikát üveg klaszter.

Nagyobb határfelületi modellezése a model-üvegnek (14. Ábra) és a poliakrilsav heptamernek egy piramis alakú elrendeződést Al(V) mutatott, amelynek Gibbs szabadenergiája volt a legstabilabb. A heptamer modell szerkezetének változtatása simulált nyújtása $(Al^{V \rightarrow IV})$ és összenyomása $(Al^{V \rightarrow IV})$ jellegzetes vörös és kék elmozdulást mutatott. ami megerősítette (15. Ábra), hogy az Al(IV) koordináta sokkal flexibilisebb, mint az Al(VI), mely így rigid, és törékeny kompozitot eredményez.



15. Ábra. a, Karikatúrák az Al-koordinációs változások; **b,** különbség a relatív hozzájárulások Gibbs szabad energia a frekvencia függvényében a V vs IV-koordináta (balra) és a V vs VI-koordináta (jobbra) Al struktúrákat. Rezgési módok vannak csoportosítva, hogy foglalkozzon a statisztikai szórás.

5 Következtetések

Összefoglalva, ez a diszciplinákon átívelő munka megmutatta, hogy mennyire complex folyamatok mennek végbe a GIC kötése folyamán, melyet sikerült atomi szinten értelmeznünk az anyag szerkezeti, energetikai és dinamikai változásaiban. A rendelkezésre álló technikák lehetővé teszik azt is, hogy más cementek mechanikai ellenállásának változásait is megvizsgálják a kötés alatt, anélkül, hogy roncsolnák az anyagot. Azt gondoljuk, hogy a cementképződés folyamatának megállítása (24 óra előtt) megőrízheti a kompozit belső törési ellenállását annak gél állapotában.

Folyamatban lévő munkáink a cementképződés korai szakaszában végzett külső/extrinsic törési ellenállás mérések (kettős torziós vizsgálat, Hertzes indentálás), valamint az üveg termikus előzményeinek és annak a megkötött GIC mechanikai tulajdonságaira gyakorolt hatásait vizsgálják. A vízfelvétel időbeni változásait hivatott vizsgálni a kvázi-elasztikus neutron szórás (QENS) és SANS/WANS módszerek, melyek atomi szinten támasztják alá a makro módszerek eredményeit. Izotóppal jelölt polimer QENS és SANS/WANS vizsgálata fejlesztés alatt áll, de nagyobb felbontást fog eredményezni.

További célunk, hogy olyan összetett módszert alkalmazzunk és vezessünk be, amely alkalmas egyéb cementek, mint pl. fogászati (pl. Sorel) cementek, iparban használt beton és adhezív anyagok szerkezeti és mechanikai jellemzésére.

6. Referenciák

1. Prosser HJ, Wilson AD. (1979) Litho-ionomer cements and their technological applications. J Chem Technol Biotechnol, 29: 69-87.

2. Wilson AD. (1996) Secondary reactions in glass-ionomer cements. J Mater Sci Lett, 15: 275-276.

3. Wilson AD, Prosser HJ, Powis DM. (1983) Mechanism of adhesion of polyelectrolyte cements to hydroxyapatite. J Dent Res, 62: 590-592.

4. Hill RG, Wilson AD, Warrens CP. (1989) The influence of poly(acylic acid) molecular weight on the fracture toughness of glass-ionomer cements. J Mater Sci, 24: 363-371.

5. Tian KV, Nagy PM, Chass GA, Fejerdy P, Nicholson JW, Csizmadia IG, Dobó-Nagy C. (2012) Qualitative assessment of microstructure and Hertzian indentation failure in biocompatible glass ionomer cements. J Mater Sci Mater Med, 23: 677-685.

6. Zainuddin N, Karpukhina N, Hill RG, Law RV. (2009) A long-term study on the setting reaction of glass ionomer cements by ²⁷Al MAS-NMR spectroscopy. Dent Mater, 25: 290-295.

7. Matsuya S, Maeda T, Ohta M. (1996) IR and NMR analysis of hardening and materuration of glass-ionomer cement. J Dent Res, 75: 1920-1927.

8. Ritchie RO. (2011) The conflict between strength and toughness. Nature Mater, 10: 817-822.

7. Publikációs lista

A tézisek témájához szorosan kapcsolódó publikációk:

1. <u>**Tian KV**</u>, Nagy PM, Chass GA, Fejerdy P, Nicholson JW, Csizmadia IG, Dobó-Nagy C. (2012) Qualitative assessment of microstructure and Hertzian indentation failure in biocompatible glass ionomer cements. J Mater Sci Mater Med, 23: 677-685. [IF = 2.141]

2. Davies RA, Ardalan S, Mu WH, <u>**Tian K**</u>, Farsaikiya F, Darvell BW, Chass GA. (2010) Geometric, electronic and elastic properties of dental silver amalgam γ -(Ag3Sn), γ 1-(Ag2Hg3), γ 2-(Sn8Hg) phases, comparison of experiment and theory. Intermetallics, 18: 756-760. [IF = 2.327]

Egyéb publikációk:

1. **Tian K**, Darvell BW. (2010) Determination of flexural modulus of elasticity of orthodontic archwires. Dent Mater, 26: 821-829. [IF = 2.920]