

# **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. Fábíán Gábor, egyetemi docens, Ph.D

Budapest  
2014

# 1 Bevezetés

## 1.1 Előzmények és megválaszolandó kérdések

Az üveginomer cementeket (GIC) az elmúlt 40 évben folyamatos fejlesztés következtében kiterjedten alkalmazták a fogászat mellett az orthopéd sebészetben és más területeken.<sup>1</sup> 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 géllal

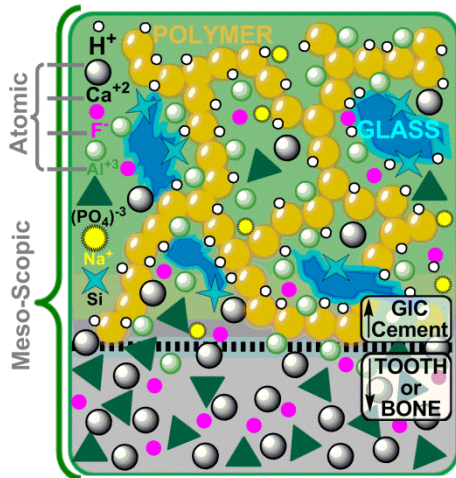
fedett, reakcióba nem lépő üvegtöltelék és só kötéssel kapcsolódó poliakrilát gél matrix kompozitjaként tartják számon (1. Ábra).<sup>1</sup> A kötés sav-bázis reakció révén jön

létre a folyékony polimer és a por formátumú üveg között. Az üvegtöltelék felszínén

kialakuló  $Al^{3+}/Ca^{2+}$ -poliakrilát

sóhid köti az összetevőket. Emellett a szilikát gél ( $Si(OH)_4 \cdot X(H_2O)$ ) és a különféle foszfátok ( $H_x(PO_4)^{(3-x)-}$ ,  $x = 0-3$ ) létrehoznak egy szerves vázát, amely a tartósan fennálló mechanikai tulajdonságokat befolyásolja.<sup>2</sup>

A GIC és a fogak, illetve a csont felszíne között tartósan kialakul egy ioncserélő határfelület.<sup>3</sup> A megkötött GIC egy szilárd anyag, amely megfelelően erős, de törékeny tulajdonsága miatt a terhelő erőknek csak egy



1. Ábra. Kvalitatív képviselő a mikro-mezo keresztül scopic GIC szerkezete, valamint a felület és a fogak közötti GIC / csont.

határig képes ellenállni.<sup>4</sup> A törésfelület tovaterjedése elsősorban a sókötés és a határfelület mentén megy végbe túlterhelés esetén.<sup>5</sup>

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→V→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.<sup>6,7</sup> 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 ellenállását<sup>4</sup> az anyagnak mi okozza.<sup>8</sup>

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

## 2 Célkitűzés

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

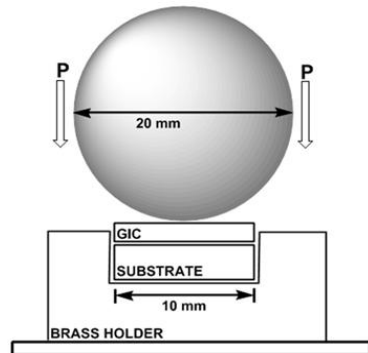
1. A GIC-ről és fogászati anyagokról rendelkezésre álló irodalom elmélyült tanulmányozása révén egy módosított protokoll kidolgozása a tudományos vizsgálatok számára;
2. A GIC mikroszkópos szerkezetének és kötési dinamikájának pontos jellemzése;
3. Értelmezni a törési ellenállás atomi szintű eseményeit, amely ésszerű módosítás és tervezés révén egy a klinikumban jobb minőségű anyaghoz vezethet;
4. 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 magába foglalja a Hertzes indentálás és azt követő törési mechanizmust értelmző vizsgálatokat, az atomi szintű *in situ* szerkezeti, energetikai és dinamikai vizsgálatokat neutron vizsgáló módszer alkalmazásával, valamint differenciál pászttázó kalorimetria (DSC), CTS és kvantum elmélet alkalmazásával.

#### 3. 1. Mechanikai és fraktográfiai vizsgálatok

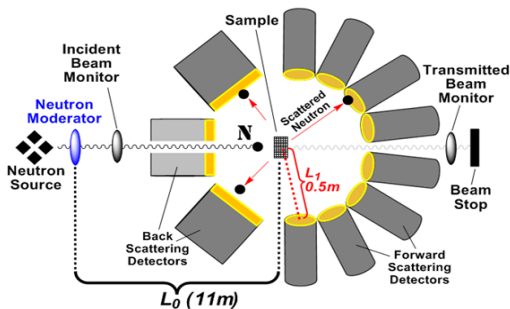
GIC mintákon végzett Hertzes indentálás (2. **Ábra**) és azt követő törés mechanizmus vizsgálata 2D és 3D képalkotó módszerekkel.



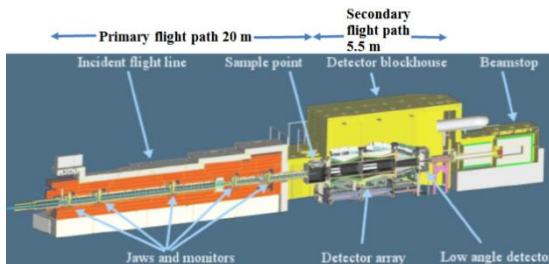
2. **Ábra.** Hertzes indentálás teszt geometria.

#### 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**).



3. **Ábra** Sematikus VESUVIO eszköz.



4. Ábra. Metszeti diagram Nimród mutatja a fő szerkezeti elemek.<sup>13</sup>

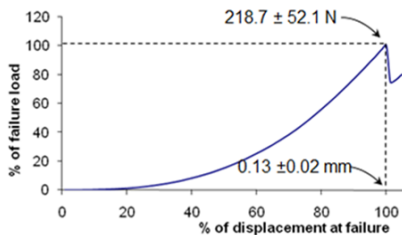
### 3. 3. Kiegészítő kísérletek

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.

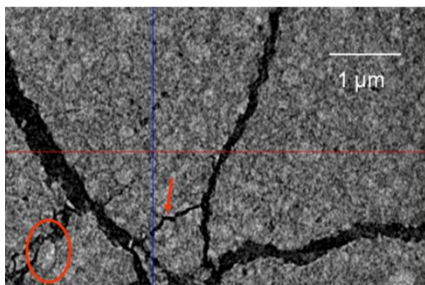
## 4 Eredmények

### 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.<sup>5</sup>

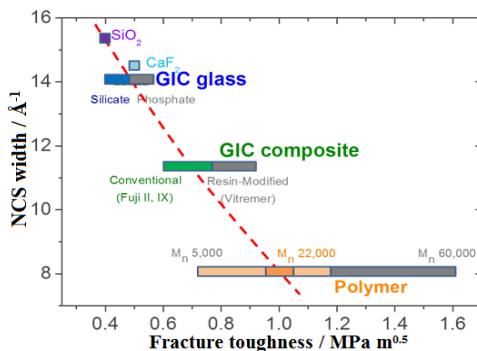


6. **Ábra.** Nano CT kép azt mutatja, hogy mikrorepedéseket szaporítási mentén a felület a mátrix és az üveg magok (nyíl és ovális).<sup>5</sup>

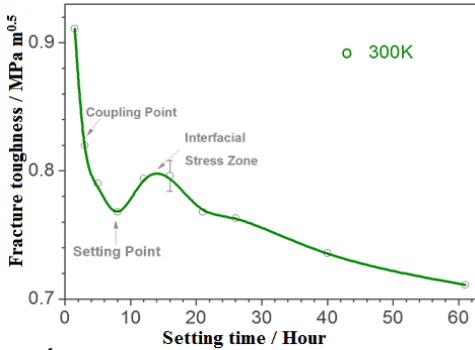
indentálásra a törékeny GIC leggyengébb határfelülete az üvegtöltelék és a poliakrilát sókötésű gél matrix mentén alakul ki (6. **Ábra**).

### 4.2. Neutron kísérletek

A neutron Compton szórás (NCS) eredmények az elemek Compton görbéjének szélességében, átlagos kinetikus energiájában és 3D harmónikus oscillációs



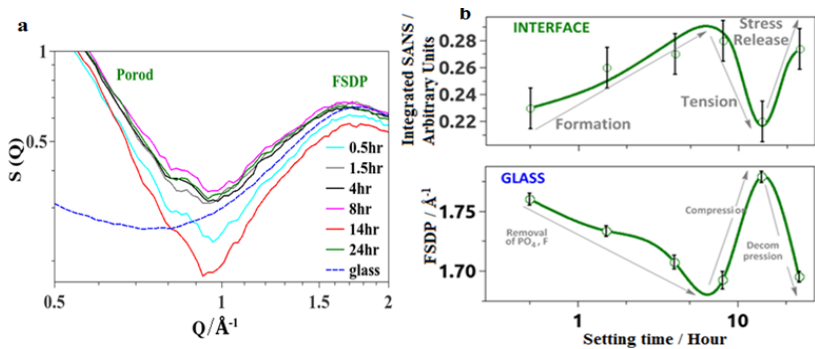
7. **Ábra.** Kalibrált NCS csúcshélességeket vs törési szívósság a előnyt jelentenek anyagokat..



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

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**).



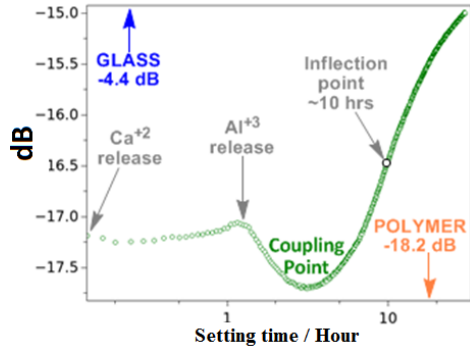
**9. Ábra. a,**  $S(Q)$ , a GIC idősorok és üveg (kék szaggatott vonal). Porod tartomány és FSDP jelöli; **b,** integrált csúcs alatti terület az  $S(Q)$  görbék (fent) és a First éles diffrakciós csúcs pozíció FSDP (alul).

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  $\text{Mpm}^{0.5}$  (**7. Ábra**)

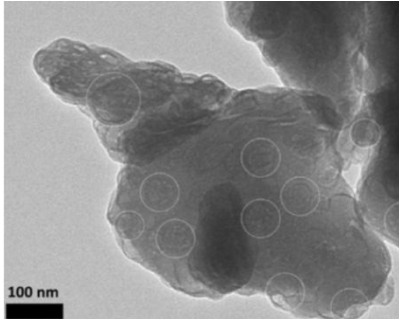


### 4. 3. Kiegészítő kísérletek

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

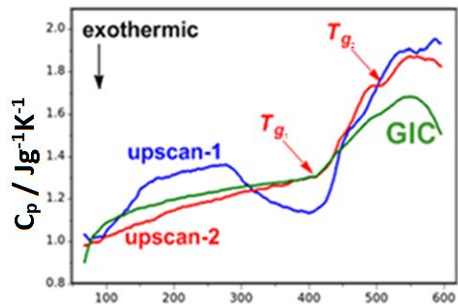


10. Ábra. A zöld nyoma GIC spektrális válasz frekvencián 220-325 GHz.



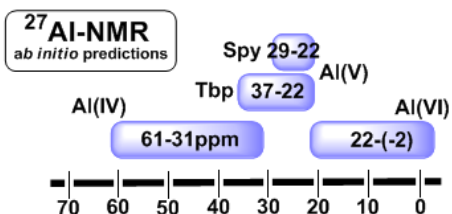
11. Ábra. TEM kép egy részecske, felfedve komplex fázis szétválást.

Transzmissziós elektronmikroszkópos képek igazolták az üveg nanoszerkezet kiterjedt fázis-elválását (11. Ábra), amit a két hegyes üvegátalakulás T<sub>g</sub> csúcs mutatott a DSC mérésünkben az üveg komponensben (12. Ábra).

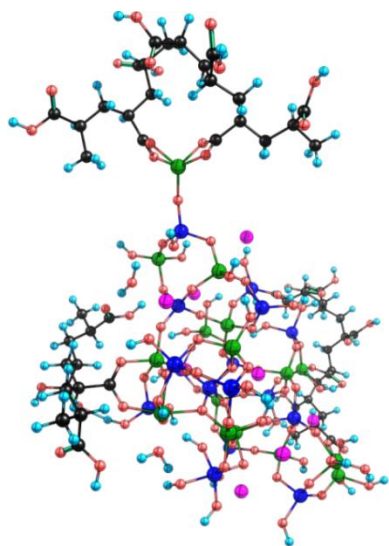


12. Ábra. DSC kimenet.

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

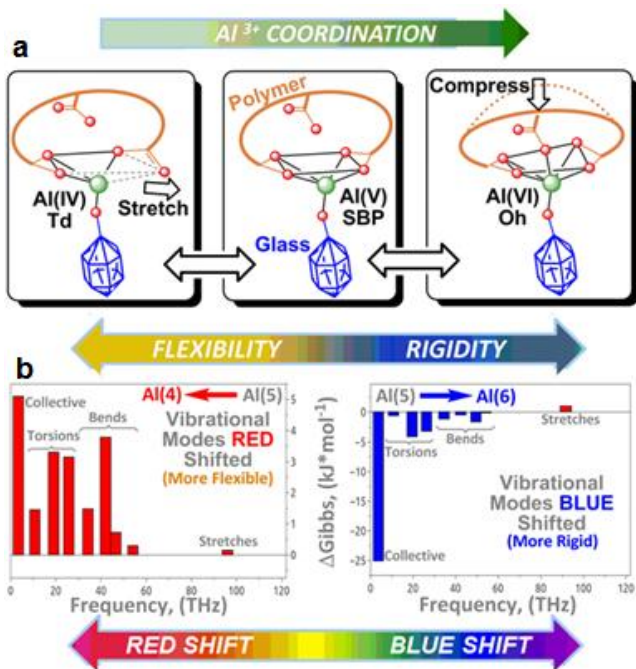


13. Ábra.  $^{27}\text{Al}$  NMR előrejelzéseket.



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

Nagyobb határfelületi modellezése a model-tüvegnek (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 ( $\text{Al}^{\text{V} \rightarrow \text{IV}}$ ) és összenyomása ( $\text{Al}^{\text{V} \rightarrow \text{IV}}$ ) 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-kordinációs változások; **b**, különbség a relatív hozzájárulások Gibbs szabad energia a frekvencia függvényében a V vs IV-kordináta (balra) és a V vs VI-kordináta (jobbra) Al struktúrákat. Rezgési módok vannak csoportosítva, hogy foglaljokzon 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) megőrizheti 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(acrylic 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  $^{27}\text{Al}$  MAS-NMR spectroscopy. *Dent Mater*, 25: 290-295.
7. Matsuya S, Maeda T, Ohta M. (1996) IR and NMR analysis of hardening and maturation 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. **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. [IF = 2.141]

2. Davies RA, Ardalan S, Mu WH, **Tian K**, Farsaikiya F, Darvell BW, Chass GA. (2010) Geometric, electronic and elastic properties of dental silver amalgam  $\gamma$ -(Ag<sub>3</sub>Sn),  $\gamma$ 1-(Ag<sub>2</sub>Hg<sub>3</sub>),  $\gamma$ 2-(Sn<sub>8</sub>Hg) 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]