

АКУСТИКА И МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

УДК 620.179.16

АКУСТОМИКРОСКОПИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ ПРОЦЕССА
ОТВЕРЖДЕНИЯ МЕДИЦИНСКИХ ЦЕМЕНТОВ

Е. Ю. Бакулин, Л. А. Денисова, О. Ю. Сердобольская

(кафедра акустики)

Процесс отверждения медицинских стеклополиалкетатных цемента исследован с помощью метода акустической микроскопии, позволяющего проводить одновременное исследование микроструктуры и динамических упругих свойств (скорости и затухания звука) на частотах порядка десятков мегагерц. Предлагается увеличение точности определения скорости звука в тонких образцах с помощью В-сканов. Получены временные зависимости скорости и затухания звука в процессе затвердевания цемента, которые коррелируют с процессом выделения из стекла ионов кальция и алюминия и сшивания этими ионами цепей поликислот.

В настоящей работе впервые исследованы возможности применения методов акустической микроскопии для комплексного изучения стоматологических цемента.

Потребительские свойства создаваемых сейчас искусственных композитных материалов, к которым относятся, в частности, медицинские цементы, определяются как макроскопическими (упругость, прочность), так и микроскопическими (пористость, однородность) параметрами, которые необходимо оценивать в процессе производства и разработки. Одним из перспективных методов исследования является акустическая микроскопия, позволяющая проводить одновременное исследование микроструктуры и механических параметров. Для стоматологических цемента, образцы которых обычно имеют объем несколько кубических миллиметров, акустическая микроскопия является наиболее удобным методом исследования. Особый интерес с точки зрения комплексного исследования стоматологических цемента представляют количественные характеристики процесса отверждения, прочность на сжатие, плотность, упругие константы, однородность, пористость, степень контакта с тканями зуба [1].

Для строительных цемента ультразвуковые исследования проводились неоднократно как для твердых материалов, так и во время отверждения [1–3]. Экспериментально установлены корреляционные зависимости, позволяющие говорить о возможностях акустического контроля состава смесей и предсказания конечных свойств, получены эмпирические формулы для связи прочности и скорости звука, а также конечной прочности и производной скорости звука по времени на участке $dC/dt = \text{const}$ (с точностью не хуже 15%) [3]:

$$\frac{R_t}{R_\infty} = \left(\frac{v_t}{v_\infty} \right)^n, \quad R_\infty = A \frac{dv}{dt} - B, \quad (1)$$

где R — прочность на сжатие, v — скорость продольной звуковой волны, индексы соответствуют момен-

ту времени. Для гипса $n = 3$, для цементного теста и бетона $n = 5$; коэффициенты A и B зависят от типа цемента и наличия заполнителей. Таким образом, измерения скоростей звука в процессе отверждения являются весьма информативными и по ним можно одновременно судить о текущем состоянии материала и на определенных стадиях прогнозировать конечные свойства.

Пломбировочные цементы обладают рядом свойств, которые существенно выделяют их из ряда обычных цемента. Они не кристаллизуются, а полимеризуются, и скорость химических реакций в медицинских цементах примерно на два порядка больше, чем в строительных. Прочность в строительных цементах обеспечивается за счет срастания микрокристаллов, а в медицинских — за счет образования пространственно сшитых полимерных макромолекул [4, 5]. Основными активными компонентами современного стеклополиалкетатного цемента химического отверждения являются кальций-фторалюмосиликатное стекло и высушенная при определенных условиях полиакриловая кислота. Реакция отверждения происходит при добавлении к порошку дистиллированной воды и состоит из трех фаз. 1 — фаза растворения: растворенная при замесе кислота способствует выделению ионов металлов (Al, Ca, F) с поверхности частичек стекла, в результате чего декомпозируется 20–30% частичек и на их поверхности остается только силикагель. Активное выделение Ca^{2+} заканчивается через 100 мин с максимумом через 20 мин после замеса, а выделение Al^{3+} — через сутки с максимумом через 1 ч. 2 — фаза загустевания (длится 3–7 мин): происходит начальное отверждение за счет быстрого (но непрочного) сшивания молекул поликислот ионами Ca. Избыток воды в этой стадии приводит к вымыванию (потере) ионов алюминия и снижению за счет их потери пространственной сшивки, а недостаток воды приводит к неполной гидратации

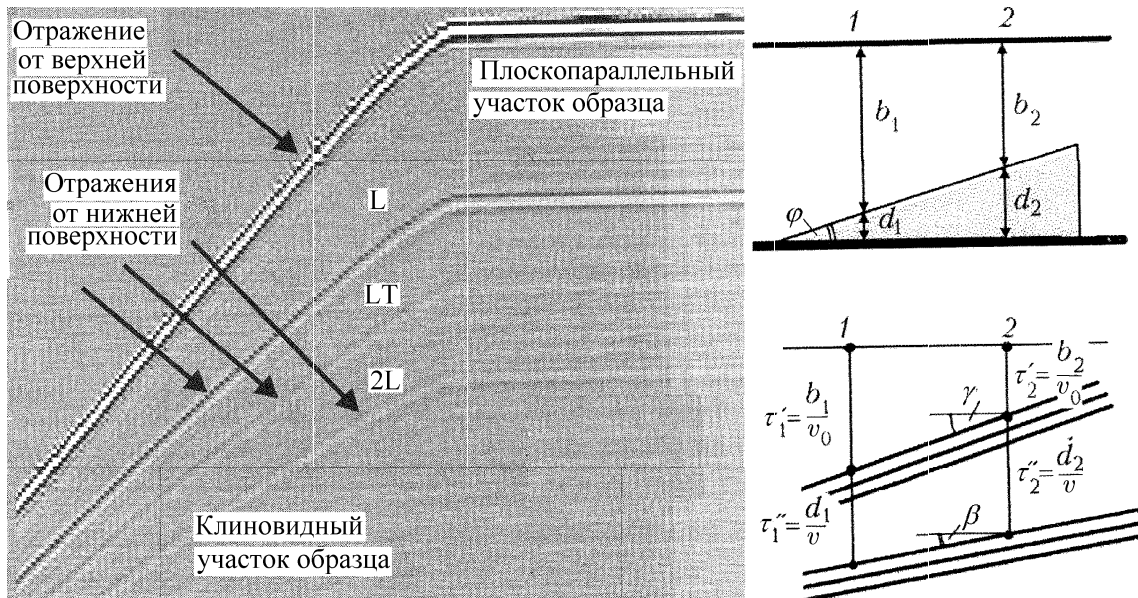


Рис. 1. Схема расчета скорости продольной волны и картина отражения звука в клиновидном образце (В-скан)

и снижает образование ионов кальция и алюминия. 3 — фаза отвердения (2–5 сут): прочное сшивание цепей поликислот ионами Al, что и определяет конечную прочность материала.

Нами был исследован стеклополиалкенатный цемент «Дентис» производства ЗАО «СтомаДент». Работы проводились на образцах объемом несколько кубических миллиметров. Исследовались акустические свойства и структура образцов как в твердом состоянии, так и в процессе отвердения. Основные результаты получены с помощью сканирующего отражательного акустического микроскопа на частотах 25 и 50 МГц, однако некоторые данные, касающиеся распространения поперечных волн, получены с применением обычной импульсной методики на более низких частотах (10 МГц). Из-за большой чувствительности стоматологических цемента к контакту с водой или другими жидкостями до окончания процесса полимеризации образцы покрывались защитной майларовой пленкой с малым затуханием звука. Толщина пленки составляла 0.05 мм, что соответствовало временной задержке 25 нс.

В акустической микроскопии полученная информация может быть представлена в различном виде. А-скан — это обычная осциллограмма, содержащая звуковые импульсы, проходящие через акустическую линзу, иммерсионную жидкость (воду) и отраженные от передней и задней границы объекта и акустических неоднородностей в объеме образца. В-сканирование — это метод, когда изображение формируется при пошаговом А-сканировании вдоль некоторой линии на поверхности образца. Каждый А-скан отображается в виде вертикальной линии, яркость точек которой соответствует распределению амплитуды на осциллограмме А-скана. Совокупность таких линий образует двумерное изображение. Вертикальная координата соответствует времени за-

держки эхо-сигнала, горизонтальная — смещению линзы параллельно поверхности образца.

Нами был предложен метод определения акустических параметров, адаптированный к использованию в акустической микроскопии и дающий высокую точность. Суть его сводится к использованию клиновидных образцов вместо плоскопараллельных, получению для них В-сканов и вычислению скорости и поглощения звука по наклону полученных линий (рис. 1).

Рассмотрим клин с малым углом φ на горизонтальной плоскости NN , изготовленный из материала, скорость продольной волны v в котором требуется определить. Линза акустического микроскопа движется в плоскости MM , причем все пространство заполнено иммерсионной жидкостью со скоростью звука v_0 . Геометрические места отраженных сигналов на В-сканах будут представлять собой прямые полосы. Пусть в точках 1 и 2 клина толщина клина будет соответственно d_1 и d_2 , тогда временные расстояния до импульсов, отраженных от верхней грани клина, будут $\tau_i' = 2b_i/v_0$, а от нижней грани $\tau_i' + \tau_i'' = 2(b_i/v_0) + 2(d_i/v)$. Отсюда из простых геометрических соображений

$$v = v_0 \frac{\operatorname{tg} \beta}{\operatorname{tg} \gamma - \operatorname{tg} \beta}. \quad (2)$$

Относительная ошибка в определении времени распространения будет порядка $1 - \cos \varphi$. Таким образом, скорость звука определяется уже не по разнице во времени между отраженными импульсами, а по наклону некоторых прямых на В-скане. Можно показать, что для углов порядка 10° (на изображении) абсолютное значение скорости звука определяется с точностью 4–6%, в то время как погрешность измерения расстояния между импуль-

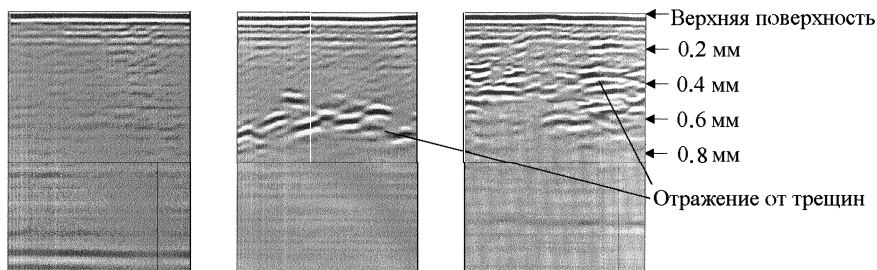


Рис. 2. В-сканы образцов медицинского цемента с различным содержанием воды: *a* — группа 1, *b* — группа 2, *c* — группа 3

сами при малых толщинах образцов может достигать 10–20%.

В таблице представлены результаты предварительных измерений скорости продольных и поперечных волн в образцах цемента «Дентис» в зависимости от процентного содержания воды при замесе образцов. Видно, что конечная плотность образцов при различном содержании воды меняется на доли процента, между тем как скорость звука и прочность на сжатие меняются на десятки процентов, что связано с вымыванием ионов алюминия, соединяющих в объемную решетку «сшитые» ионами кальция цепи полиакриловой кислоты. Снижение прочности может быть связано с увеличением неоднородности материала при повышении содержания воды.

	Группа 1	Группа 2	Группа 3
Массовое соотношение вода/порошок	0.14	0.18	0.21
Плотность ρ , г/см ³	2.05±0.02	2.02±0.01	2.00±0.01
Скорость продольной волны v_l , км/с	3.67±0.20	3.24±0.14	3.00±0.12
Скорость поперечной волны v_t , км/с	1.93±0.15	1.62±0.10	1.48±0.10
Прочность на сжатие, МПа	190	110	85

На рис. 2 представлены В-сканы для образцов трех исследованных групп с различным процентным содержанием воды. Видно, что для группы 1 образцы достаточно однородны по глубине; при увеличении содержания воды появляются подповерхностные дефекты, возможно, микротрещины, дающие сильное отражение звука; при дальнейшем увеличении процента воды эти неоднородности занимают весь объем образца, что должно существенно сказываться на прочности. Выявление внутренних трещин и крупных пор имеет принципиальное значение, поскольку они существенно снижают показатели прочности и не могут быть обнаружены с помощью оптической и электронной микроскопии. Из-за рассеяния на трещинах ультразвук сильно затухает и структура самых нижних слоев группы 3 видна неотчетливо.

Для исследования процесса отверждения было проведено измерение продольной и поперечной скоростей ультразвука в образцах цемента, отличавшихся

по соотношению вода/порошок (группы 1 и 2), с момента после завершения замешивания до превращения в твердый материал. Результаты представлены на рис. 3. Началом отсчета времени принималось начало процедуры замеса материала. Замешивание осуществлялось в течение 30 с. Как можно видеть, скорость звука существенно меняется со временем, и во многом эта зависимость сходна с данными, полученными для строительных цементов. Однако если в последних характерные времена исчисляются часами, то в медицинских цементах — минутами.

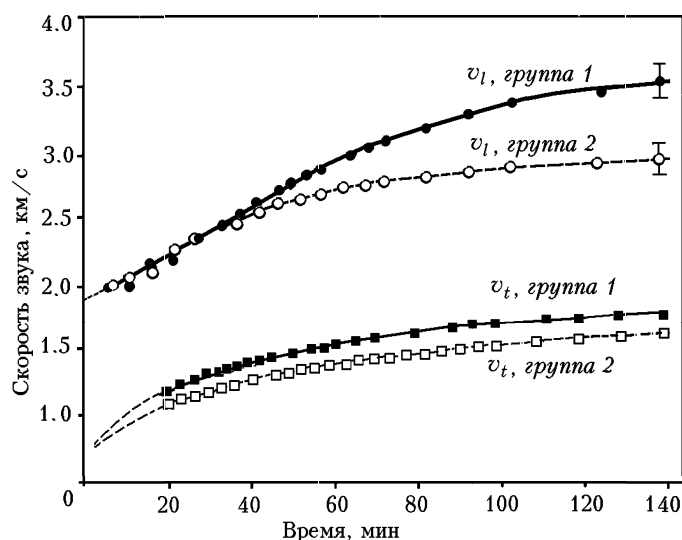


Рис. 3. Временные зависимости скорости продольных и поперечных волн при затвердевании медицинских цементов

Есть и другие отличия. Для образцов медицинских цементов практически отсутствует характерный для строительных цементов начальный участок, где скорость звука постоянна. Через 1–2 мин после начала замеса для медицинских цементов начинается область почти линейного роста v_l начиная от значений 1.8–2 км/с. Для расчета скорости звука в начале процесса может быть использована следующая простая модель. Так как длина волны применявшихся звуковых волн (30 мкм в воде и 80 мкм в частицах порошка) намного больше среднего размера частиц (8 мкм), модуль упругости такой суспензии K_s может быть представлен как модуль упругости двух соединенных последовательно упругостей с учетом

концентрации компонентов:

$$K_s = \frac{K_w}{p_w + (1 - p_w) K_w / K_p}, \quad (3)$$

где $K_w = \rho_w v_0^2$, $K_s = \rho_s v_s^2$, $K_p = \rho_p v_p^2$, p_w — объемная концентрация воды, ρ_s — средняя плотность суспензии. Для имеющихся значений модулей упругости ($K_p \sim 35$ МПа) и концентраций ($p_w \sim 0.2$) получаемые по формуле (3) значения скоростей звука примерно соответствуют полученным в эксперименте, т. е. 1.9–2.1 км/с.

Сразу после перехода кислоты в раствор она индуцирует активное выделение ионов металлов из частиц стекла. Начало роста v_l соответствует началу связывания цепей поликислот ионами Ca^{2+} и образованию первичной сшивки и, следовательно, моменту окончания промежутка, когда материалу можно придавать необходимую форму, т. е. так называемого рабочего времени. Следует отметить, что в стоматологии рабочее время оценивается косвенными и неточными методами: измерением вязкости и твердости, визуальным определением блеска и характеристик «тягучести» и сравнением с эталонными, определением конечной прочности образцов [4, 5]. Определение же рабочего времени по зависимостям скорости звука является более точным.

С началом образования пространственной сшивки происходит быстрый рост скорости звука в течение примерно 1 ч. При этом участок с выраженной линейностью $\partial v_l / \partial t = \text{const}$ заканчивается через 30–40 мин, и затем темп роста становится более плавным, что соответствует снижению скорости пространственного сшивания за счет ионов Ca^{2+} . Можно считать, что через 1 ч после начала замеса практически все выделившиеся ионы кальция израсходованы и полимерный матрикс в целом сформировался. Этот процесс соответствует этапу схватывания в строительных цементах. Однако если в последних происходит кристаллизационное срастание малопрочных алюминатных составляющих при быстром линейном росте v_l на протяжении почти всего этапа, то в медицинских цементах имеет место полимерное связывание длинных молекул с более плавным ростом v_l . Видно также, что в начальные моменты времени скорости звука для образцов с разным соотношением вода/порошок в пределах погрешности совпадают. Следовательно, для корректного предсказания конечной прочности цемента по характеру изменения v_l на начальном этапе затвердевания необходимы, во-первых, дальнейшее повышение точности и, во-вторых, разработка и использование асимптотик, отличных от применяемых для строительных цементов.

На следующем этапе (через 1 ч после замеса) начинают отчетливо проявляться различия в зависимостях $v_l(t)$ для образцов разного начального состава: в образцах с более высоким соотношением вода/порошок значения v_l меньше, переход от поч-

ти линейного роста v_l к более плавному происходит раньше. При этом темп роста скорости звука снижается и через 2–3 ч v_l медленно стремится к асимптотическому значению, соответствующему полностью отвердевшему состоянию. Представляется логичным предположить, что изменения скорости звука на данном этапе связаны с повышением модуля упругости материала, которое происходит из-за усиления химических связей между молекулами вследствие сшивания уже ионами Al^{3+} , а не Ca^{2+} , что приводит к существенному увеличению прочности и лишь незначительно сказывается на параметрах упругости, которыми определяется значение скорости звука. Уменьшение v_l в образцах при увеличении количества воды при замесе хорошо согласуется с химическими предпосылками о том, что увеличение содержания воды приводит к вымыванию (потере) ионов Al^{3+} , в результате чего снижается степень сшивки молекул матрикса этими ионами. В строительных цементах этот этап соответствует кристаллизационному срастанию контактов прочных силикатных образований. Следовательно, по характеру перехода от линейного роста v_l к более плавному можно судить о начале образования окончательной пространственной сшивки. Кроме того, время этого перехода, отсчитываемое от начала замеса, больше для материала с большей конечной прочностью (определяемой в свою очередь соотношением вода/порошок), а именно для группы 1, и при повышении точности может быть использовано для прогнозирования конечной прочности.

Для измерения скорости поперечной волны в твердеющем цементе использовалась обычная ультразвуковая методика, так как в акустомикроскопических исследованиях на высокой частоте сигнал от поперечных волн очень мал вследствие большого затухания на ранних этапах отверждения. Относительные изменения скорости звука определялись методом стоячей фазы, абсолютное значение v_t в образце в конечном (твердом) состоянии — по смещению во времени прошедшего сигнала при наличии и при отсутствии образца цемента между алюминиевыми буферами. Увеличение v_t носит более интенсивный характер, чем это имеет место для v_l : в период времени с 20 до 100 мин v_t увеличивается в 2 раза, а v_l — только в 1.3 раза. Тем не менее имеющиеся графики зависимости $v_t(t)$ имеют более плавный характер, чем $v_l(t)$, и на них нельзя выделить каких-либо явно выраженных участков и связать их с этапами протекания химических реакций и формирования структуры.

Чтобы связать изменение акустических характеристик с протеканием химических реакций в объеме образца, нами измерялась температура твердеющих образцов (рис. 4). Временные зависимости выделения ионов взяты нами из [4]. Повышение температуры связано, по-видимому, с первичной сшивкой полиакриловой кислоты ионами кальция, поскольку

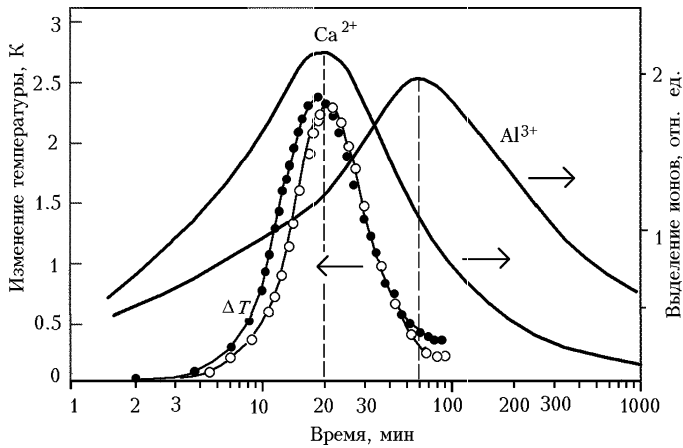


Рис. 4. Изменение температуры образца цемента и временные зависимости выделения ионов кальция и алюминия из стекла в процессе затвердевания

процесс окончательного твердения цемента происходит значительно медленнее и температура образца успевает сравниться с температурой окружающей среды. Максимум температуры соответствует примерно середине линейного участка изменения скорости продольной волны и началу появления заметной сдвиговой упругости.

По изменению амплитуды прошедшего сигнала измерялось относительное затухание в твердеющем цементе на продольных и поперечных волнах. Графики полученных зависимостей приводятся на рис. 5. Точность определения относительных изменений скоростей звука составила $\pm 0.5\%$, абсолютных значений — $\pm 15\%$, затухания — $\pm 5\%$ и ± 10 дБ/мм соответственно. Сильное затухание поперечной волны на начальном этапе отверждения (до 90 дБ/мм

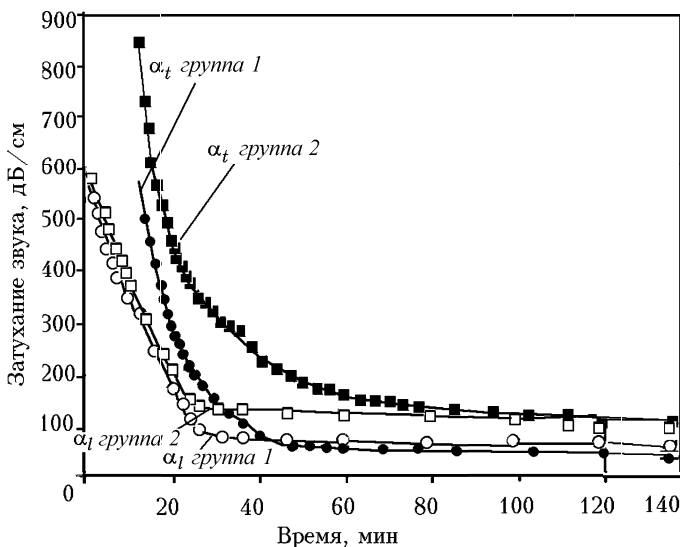


Рис. 5. Затухание продольных и поперечных волн (частота 10 МГц) в процессе затвердевания цемента

на 5.5 МГц) не позволяет обнаруживать сигнал на уровне шумов в течение первых 15–20 мин. Можно предположить, что при $t \rightarrow 0$, т.е. когда цемент находится в полужидком состоянии, $v_t \rightarrow 0$, как это имеет место в строительных цементах. Однако при аппроксимации зависимостей $v_t(t)$ функциями вида $v_{t\infty}(1 - a \exp(-b_{1,2}t))$ начальные значения $v_t(0)$ имеют порядок 0.1–0.4 км/с. Данное явление связано, возможно, с тем, что растворенная полиакриловая кислота имеет большую вязкость и в ней могут распространяться сдвиговые волны. Подробное рассмотрение этого вопроса требует проведения более точных измерений.

На временных зависимостях затухания можно выделить две сильно отличающиеся области. Первая — область быстрого падения затухания с соответствующих максимальных значений в течение первых 20–30 мин после замеса, что является следствием быстрого первичного связывания ионами Ca^{2+} . Вторая, начинающаяся примерно с 30–40 мин, — область медленного приближения к низкому асимптотическому значению, когда происходит лишь упрочнение структуры материала за счет ионов Al^{3+} . Интересным также является линейное изменение затухания продольной волны, чего не наблюдается в строительных цементах. Время перехода от одной области к другой по изменению затухания можно определить точнее, чем по изменению скорости звука, поэтому в данном случае использование зависимостей затухания от времени представляется более информативным. Однако большие и неконтролируемые погрешности абсолютных (и в меньшей степени относительных) значений затухания, связанные с усадкой и отслоением образцов от буферов, существенно затрудняют интерпретацию таких результатов.

Литература

1. Лужин О.В., Волохов В.А., Шмаков Г.Б. и др. Неразрушающие методы испытания бетона. Совмест. издание СССР-ГДР / Под ред. О.В. Лужина. М., 1985.
2. Школьник И.Э. Диагностика качества бетона: новые аспекты. М., 1993.
3. Дзенис В.В., Васильев В.Г. Акустические методы контроля в технологии строительных материалов. М., 1978.
4. Биденко Н.В. Стеклоиономерные цементы в стоматологии. Киев, 1999.
5. Wilson A.D., McLean J.W. Glass-ionomer cements. N.Y., 1988.

Поступила в редакцию
29.09.03