



JULIO DE 2017

PROPIEDADES MECÁNICAS Y ESTÉTICAS DE LA PORCELANA DENTAL
FELDESPÁTICA CON ADICIÓN DE AGENTES REFORZANTES DE ALÚMINA Y
CIRCONA

Juliana Gómez Tamayo

Asesora: Astrid Oasis Rueda Arango

Jefe del grupo de investigación de materiales: Edgar Alexander Ossa Henao

Departamento de Ingeniería de producción

Universidad EAFIT

Medellín, Colombia



CONTENIDO

RESUMEN.....	2
Palabras claves	2
INTRODUCCIÓN	3
OBJETIVOS.....	5
Objetivo general.....	5
Objetivos específicos.....	5
MATERIALES Y MÉTODOS.....	6
Preparación del material	6
Caracterización química	9
Caracterización microscópica y visual	9
Caracterización mecánica	9
<i>Nanoindentación</i>	9
<i>Microindentación</i>	10
<i>Contacto hertziano</i>	11
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	13
Caracterización química	13
Caracterización microscópica y visual	14
Caracterización mecánica	22
<i>Dureza Vickers y tenacidad a la fractura.</i>	22
<i>Contacto hertziano</i>	27
CONCLUSIONES	30
AGRADECIMIENTOS	31
REFERENCIAS	32

RESUMEN

Los materiales cerámicos son una buena opción para la sustitución o reparación de los dientes naturales puesto que reúnen características importantes de biocompatibilidad, resistencia mecánica y estética, así como resistencia química. Actualmente se utilizan prótesis dentales fabricadas a base de circona, recubierta con porcelana feldespática, ya que proporcionan buena respuesta mecánica y estética similar a la de los dientes naturales. Sin embargo, se han reportado casos de delaminación, desportillamiento o fractura en el recubrimiento en cortos periodos de uso. En este estudio se muestra el proceso de fabricación, evaluación de la apariencia estética y comportamiento mecánico de una porcelana dental feldespática comercial VITA-VM9 con adición de agentes reforzantes en 0.5 y 2.5% en peso de alúmina (Al_2O_3), circona tetragonal policristalina estabilizadas con itria (3Y-TZP) y su mezcla. La dureza y tenacidad a la fractura se evaluó con el uso de microindentación; su respuesta al contacto por medio de ensayos hertzianos monotónico; la fatiga, con ensayos cíclicos; y la variación en la coloración mediante espectrofotometría UV-Vis. El análisis de los resultados dio a conocer diferencias de resistencia al contacto con relación al porcentaje de material adicionado, un aumento de 46% aprox. en la tenacidad a la fractura con respecto a la porcelana comercial, resultado que fue independiente del porcentaje o tipo de agente reforzante y se evidenció una variación en la translucidez de las nuevas formulaciones con el aumento del porcentaje de agente reforzante adicionado. La porcelana reforzada puede ser una alternativa para producir prótesis dentales que están expuestas a altas cargas.

Palabras clave

Porcelana dental feldespática, contacto hertziano, alúmina, circona, resistencia a la fractura.

INTRODUCCIÓN

Los dientes naturales se encuentran expuestos a diferentes ambientes orales en los que interviene la saliva, la mucosa, la alimentación, la temperatura y la masticación, lo que genera alteraciones en la placa bacteriana y el pH; por lo cual, a mediano o largo plazo se pueden producir complicaciones orales como caries, periodontitis, gingivitis, desgaste o fractura de los dientes, entre otros. Debido a esto, se han desarrollado materiales dentales artificiales de aleaciones de metal, cerámicos, polímeros y de materiales compuestos, con el fin de tratar estas lesiones [1].

En la actualidad se utilizan prótesis dentales parciales fijas y coronas compuestas de porcelana sinterizadas sobre estructuras metálicas o totalmente cerámicas. Los metales por sus propiedades mecánicas tienen la capacidad de soportar altas fuerzas orales. Sin embargo, su uso clínico se ha limitado debido a que presentan grandes inconvenientes de diferencia de color respecto al tejido dental, irritabilidad o citotoxicidad en el tejido celular y elevados costos de tratamiento cuando se utilizan metales preciosos como el oro. Además, cuando se utilizan las estructuras metal-cerámicas, se han encontrado alteraciones de translucidez cuando se realizan los diferentes procesos de cocción de la porcelana, lo que limita su uso en restauraciones dentales [1-4].

Por su parte, las cerámicas se utilizan cada vez más en la odontología, puesto que son una buena opción para la sustitución o reparación del diente natural dañado, enfermo o fracturado, dado que estas reúnen características importantes como biocompatibilidad, resistencia al desgaste, apariencia estética, baja difusividad térmica y estabilidad química en todo momento [5, 6].

Las estructuras de circonita tetragonal policristalina estabilizadas con itria (Y-TZP) como material de núcleo en restauraciones dentales, son las más utilizadas gracias a su buen comportamiento mecánico. Su excelente desempeño se debe a la presencia de un mecanismo de endurecimiento, también llamado transformación martensítica [7]. En este mecanismo, cuando el material es sometido a tensiones de masticación, desgaste o pulimento, se induce la transformación de fase de tetragonal a monoclinica, lo que genera una expansión volumétrica que puede variar de 3 a 5% y producir tensiones de compresión alrededor de las grietas preexistentes, dificultando su propagación, lo que trae consigo un aumento significativo en la resistencia a la fractura [7-14]. Además, la Y-TZP se caracteriza por tener muy buenas propiedades estéticas, sin embargo, es necesario recubrirla para conseguir el color, brillo y translucidez del diente natural mediante el uso de porcelana dental [14-16].

Una de las porcelanas dentales más utilizadas, es la porcelana feldespática, la cual se produce a partir de una mezcla de feldespato, cuarzo, caolín y otros elementos. Está formada por una fase vítrea responsable del comportamiento estético y una fase cristalina (Leucita) responsable de su comportamiento mecánico [17-21]. Estas porcelanas poseen muy buenas propiedades ópticas por lo cual es posible obtener buenos resultados estéticos y de apariencia similares a la dentadura natural en combinación con la circona. Sin embargo, por su naturaleza, son materiales muy frágiles, y es por esto que reportan casos de fallo prematuro –desportillamientos, fracturas o delaminaciones– en tasas de hasta 35% en periodos de funcionamiento de 2 - 5 años [22-26]. Entre los factores que intervienen en estos fallos, esta su microestructura, la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica entre el recubrimiento y el sustrato, los esfuerzos residuales y a su acabado superficial después de su procesamiento para la obtención de coronas y prótesis parciales fijas totalmente cerámicas [27-30]. La magnitud, dirección y frecuencia de las cargas de contacto también pueden generar y propagar una grieta y ocasionar la fractura del material [19, 25, 29, 31]. Estas cargas de contacto se generan durante la masticación normal, y pueden estar en rangos de 3 a 364N con radio de curvatura cuspal de 2 a 4mm. En actividades parafuncionales (bruxismo) pueden alcanzar hasta 900N. La magnitud de la carga está condicionada por el tipo de alimento, edad y sexo de las personas [1, 25, 32, 33].

Como se puede apreciar, la baja resistencia a la fractura de este tipo de materiales es el principal inconveniente, y ocurre cuando una grieta preexistente se propaga bajo la aplicación de esfuerzos tensiles y ocasionan la falla total. Una de las posibles opciones para mejorar esta propiedad, consiste en modificar la microestructura del material con adición de material a fin de crear mecanismos de endurecimiento, tales como desviación de la grieta, microfisuración, absorción de energía mediante la deformación plástica y fractura del material reforzante, entre otros [17, 22].

Algunos investigadores han estudiado el efecto de la adición de agentes reforzantes en diferentes materiales. Los resultados reportan un aumento en las propiedades mecánicas de resistencia a la flexión, a la fractura y al impacto en diferentes materiales cuando son reforzados con partículas de circona en proporciones del 15% en cerámicas de disilicato de litio [34], 8% en compuestos de leucita [35], 30-50% y 1% en porcelanas feldespáticas[36-38], 50% en una matriz de vidrio, 23% en una matriz aluminosa [39], 20% en vitrocerámicas [40] y 10-20% en resinas acrílicas [41], respectivamente. La presencia de la circona como agente reforzante produce micro agrietamiento, lo que genera un aumento en la tenacidad. Estas micro grietas son generadas por la transformación de fase de tetragonal a monoclinica, debido a la expansión de las partículas [39].

Por su parte, otros estudios muestran que la adición de 20% de cristobalita mejora la resistencia a la fractura [42] y la leucita en 22,8% aumenta el coeficiente de expansión térmica y resistencia a la flexión [17].

Además, se ha encontrado que la adición de alúmina a la porcelana feldespática en proporciones de 40-50% proporciona un aumento en la resistencia, dureza y viscosidad, manteniendo una buena estabilidad química y biocompatibilidad. Sin embargo, puede ocasionarle un color opaco minimizando su estética, por lo cual, su uso ha sido mayoritariamente orientado a la obtención de núcleos cerámicos [43, 44]. También se ha encontrado que la influencia de 0.25, 2 y 5 % de alúmina en circona estabilizada con Itria, aumenta las propiedades de degradación hidrotérmica, pero no tiene un efecto significativo sobre las propiedades mecánicas [11]. Otros autores reportan que la influencia del tamaño de partículas y de la concentración de alúmina (10–50 %) proporcionan un aumento en la resistencia a la flexión de la porcelana feldespática [45] y se encontró además que porcentajes de alúmina de 8% pueden aumentar las propiedades de resistencia a la flexión en un compuesto de leucita [46].

Teniendo en cuenta lo anterior, el presente estudio tiene como objetivo evaluar la influencia de Al_2O_3 , 3Y-TZP y su mezcla como agentes reforzantes en una porcelana dental feldespática comercial y la posible variación en la apariencia estética. Se planteó la hipótesis de que la presencia de partículas de alúmina, circona y su mezcla en bajos porcentajes (0.5 y 2.5%) puede mejorar la resistencia al contacto y la tenacidad a la fractura, sin generar una variación significativa en la estética del material. Dependiendo de esta respuesta, la porcelana reforzada podría sustituir parcial o totalmente la porcelana feldespática en restauraciones donde las cargas más altas están presentes. A las porcelanas resultantes se les analizó las propiedades mecánicas como resistencia al contacto, tenacidad a la fractura, dureza y módulo de Young, al igual que sus características microestructurales y estéticas.

OBJETIVOS

Objetivo general

Evaluar la influencia de la adición de alúmina, circona y su mezcla como agentes reforzantes en una porcelana feldespática comercial y la variación en la apariencia estética.

Objetivos específicos

- Evaluar la efectividad del proceso de mezclado utilizado para la preparación de las nuevas formulaciones y su influencia en la apariencia estética del material.

- Comparar la variación de color de las nuevas formulaciones respecto a la porcelana VITA-VM9.
- Determinar la respuesta del material frente a la microindentación, con el fin de evaluar la resistencia del material frente a la fractura.
- Evaluar la respuesta al contacto monotónico mediante la aplicación de diferentes cargas aplicadas con el uso de indentadores esféricos.
- Caracterizar la fatiga al contacto mediante la aplicación de una carga cíclica con el uso de indentadores esféricos.

MATERIALES Y MÉTODOS

Los materiales y métodos de caracterización empleados en esta investigación se describen a continuación.

Preparación del material

Para la elaboración del recubrimiento se utilizó como material base la porcelana comercial feldespática VM9-2M2 Base dentina del fabricante *VITA Zahnfabrik, Bad Sackingen - Alemania* (en adelante: VITA -VM9), cuya composición se indica en la Tabla 1 siguiendo los criterios propuestos por el fabricante y basados en el trabajo de doctorado de A. O. Rueda [38].

Tabla 1. Composición química de la porcelana VITA-VM9. Adaptada de P. C. Guess *et al.* [47]

Composición química	%
SiO ₂	60-64
Al ₂ O ₃	13 – 15
K ₂ O	7 – 10
Na ₂ O	4 – 6
TiO ₂	< 0.5
CeO ₂	< 0.5
ZrO ₂	0 – 1
CaO	1 – 2
B ₂ O ₃	3 – 5

BaO	1 – 3
SnO ₂	< 0.1
Óxidos de Mg, Fe y P	< 0.5

Para el análisis de resultados, a lo largo de este trabajo no se tendrán en cuenta los posibles cambios generados en la composición química del material, sino como adiciones respecto al material base, tal como se muestra a continuación:

El polvo de porcelana VITA-VM9 se mezcló con: 1) alúmina (Al₂O₃); 2) circonita dopada con itria 3% molar (3Y-TZP), del fabricante Tosoh (Japón); y 3) una mezcla 50% (Al₂O₃) y 50% (3Y-TZP), cuyos porcentajes en peso se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Formulaciones con polvos de VITA -VM9, Al₂O₃ y 3Y-TZP.

Formulación	Mezcla
VITA -VM9	VITA -VM9
Al-0.5%	VITA -VM9 + 0.5% de Al ₂ O ₃
Al-2.5%	VITA -VM9 + 2.5% de Al ₂ O ₃
Zr-0.5%	VITA -VM9 + 0.5% de 3Y-TZP
Zr-2.5%	VITA -VM9 + 2.5% de 3Y-TZP
Mez-0.5%	VITA -VM9 + 0.5% de mezcla
Mez-2.5%	VITA -VM9 + 2.5% de mezcla

Las formulaciones resultantes fueron dispersadas en 10 ml de etanol con el uso de un sonicador marca Branson, durante 1 minuto, con amplitud de 20% y en medio frío para evitar la degradación de la muestra [48]. A continuación, en una mufla Terrígeno se realizó un proceso de secado a 80°C durante aproximadamente dos horas, con el fin de eliminar la humedad presente en las formulaciones.

Posteriormente a 0.5 gr de la formulación resultante, se le adicionaron 5 gotas del diluyente líquido (*Modelling liquid, VITA Zahnfabrik, Bad Sackingen*) para conseguir una consistencia pastosa y de fácil aplicación. Luego de manera manual, se aplicó una fina capa de la mezcla –de 150µm aprox.– sobre un sustrato de 3Y-TZP (8mm de diámetro y 2 mm de espesor), con el fin de

lograr una buena adherencia entre ambos y se realizó una cocción de un minuto a 950°C. En la Figura 1 se registra la rampa de temperatura para esta cocción, denominada cocción wash según el manual de procesamiento VITA.

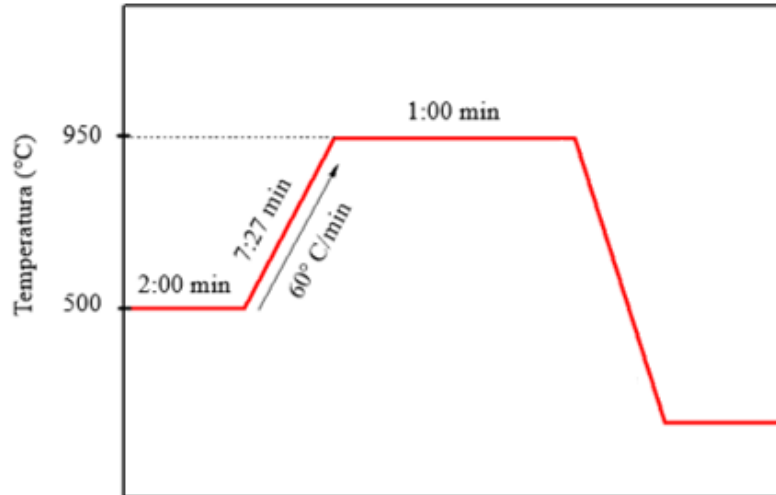


Figura 1. Primera cocción para la aplicación de la capa fina del recubrimiento feldespático. Cocción Wash

Luego se depositó una segunda capa más gruesa –de 900µm aprox.– y se realizó una cocción de un minuto a 910°C denominada cocción dentina (Figura 2). Ambos tratamientos se llevaron a cabo con vacío en el horno PRO 200 WHIP-MIX.

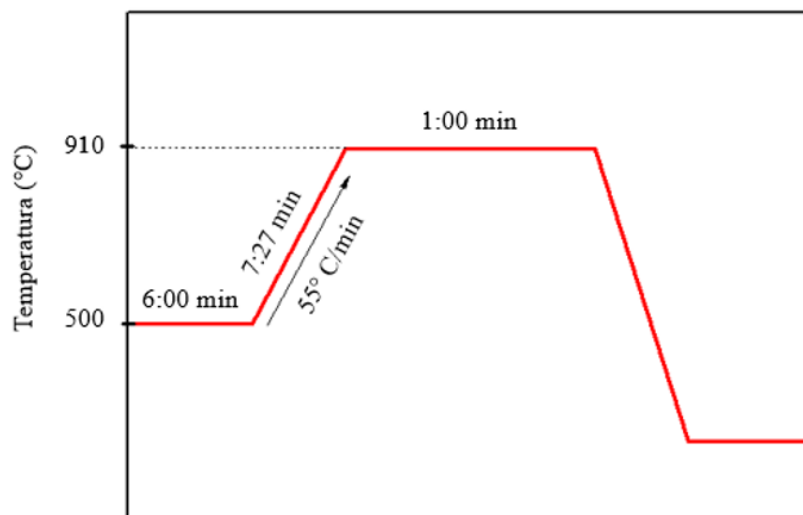


Figura 2. Segunda cocción para la aplicación de la capa gruesa del recubrimiento feldespático. Cocción dentina.

Finalmente, para obtener un espesor de capa entre 500–700µm aprox., eliminar imperfecciones, facilitar la caracterización química, visual, microscópica y mecánica, se realizó un pulido con suspensión de diamante de 15µm, seguido de una suspensión de 6µm, luego sílice coloidal y por último una limpieza con abundante agua, hasta obtener un acabado de espejo.

Caracterización química

La composición química de la alúmina en polvo sin tamizar se llevó a cabo mediante el espectrofotómetro de fluorescencia de rayos X (FRX) THERMO modelo OPTIM'X. La identificación de la fase cristalina de la muestra en polvo sin tamizar se realizó con difracción de rayos X (DRX) en el *PANalytical* de referencia EMPYREAN utilizando una fuente de cobre, en un barrido angular (2Θ) de 20° a 75° y una velocidad de $1.8^\circ/\text{s}$. La fase presente en la alúmina se identificó con el *software HighScore Plus* que utiliza espectros de patrones adscritos a las bases de datos.

Con el fin de identificar cambios en las fases cristalinas, una vez realizada la adición de agentes reforzantes a la porcelana VITA-VM9 y ya sinterizados, se realizó un análisis de DRX en un difractómetro PHILIPS MRD utilizando una fuente de cobre y una velocidad de $1.2^\circ/\text{s}$. Los datos fueron recolectados en un área angular (2Θ) de 15° a 70° . Los resultados obtenidos fueron comparados con los de la literatura científica.

Caracterización microscópica y visual

La observación de las materias primas y de las nuevas formulaciones se realizó mediante el uso del microscopio óptico Axiovert 40 MAT Zeiss, el estéreo AxioCam ICc 3 Zeiss y los microscopios electrónicos de barrido INSPECT F50 con detector EDX EDAX AMETEK y FEI Phenom G2 PRO. Las muestras debidamente pulidas fueron metalizadas con un recubrimiento muy delgado de oro para la microscopía electrónica de barrido (MEB).

Con el fin de evaluar cuantitativamente el cambio de color con respecto a la muestra patrón (VITA-VM9), se efectuaron ensayos de espectrofotometría UV-Vis, con un espectrofotómetro *Varian Cary 100* con esfera de integración. La medición de color se basó en el iluminante estándar CIE D65 (*noon daylight*) y el iluminante F2 (*cool white fluorescent*). Esto con el fin de representar el color tanto en ambientes iluminados naturalmente como en ambientes cerrados, iluminados con luces fluorescentes. Además, se tuvo en cuenta la variación debida al campo de visión y para esto se consideraron los observadores estándar CIE 1931 2° y CIE 1964 10° , ya que la sensibilidad del color en el ojo humano cambia dependiendo del ángulo de visión (tamaño del objeto) [49].

Caracterización mecánica

Nanoindentación

Los ensayos de nanoindentación se realizaron en un triboindentador TI-9050 Hvsitron con una punta Berkovich, utilizando control de fuerza aplicada de 10mN , con un tiempo de sostenimiento de 10s y en una matriz de indentación de 4×4 con distancia de $10 \mu\text{m}$ entre las indentaciones,

realizando un total de 32 indentaciones en cada muestra. Los resultados se analizaron mediante el método de Oliver y Pharr, con el fin de extraer información del módulo de elasticidad a partir de la carga en función de la profundidad [50].

Microindentación

Mediante la microindentación se determinó la dureza de las nuevas formulaciones, utilizando la ecuación 1 (Ec.1) [51], con un microindentador de dureza Vickers (modelo: 401MVD, Wilson), de punta de diamante piramidal de 136° orientada perpendicularmente a la superficie de la muestra y con una carga de 0.2 kg durante 15seg.

$$HV = 1.8544 \frac{P}{L^2} \quad (\text{Ec.1})$$

Donde P es la carga de indentación y L es la diagonal de la misma.

Se empleó la expresión de grietas tipo Palmqvist (Ec.2) para determinar la resistencia a la fractura de los recubrimientos obtenidos [52-56].

$$Kc = 0.0084 \left(\frac{E}{HV}\right)^{2/5} \left(\frac{2F}{L}\right) \left(\frac{1}{c^{1/2}}\right) \quad (\text{Ec.2})$$

Donde E es el módulo elástico, HV es dureza Vickers, F la carga de indentación, L longitud de las diagonales y C longitud de las grietas. Las grietas tipo Palmqvist pueden ser visualizadas en la Figura 3.

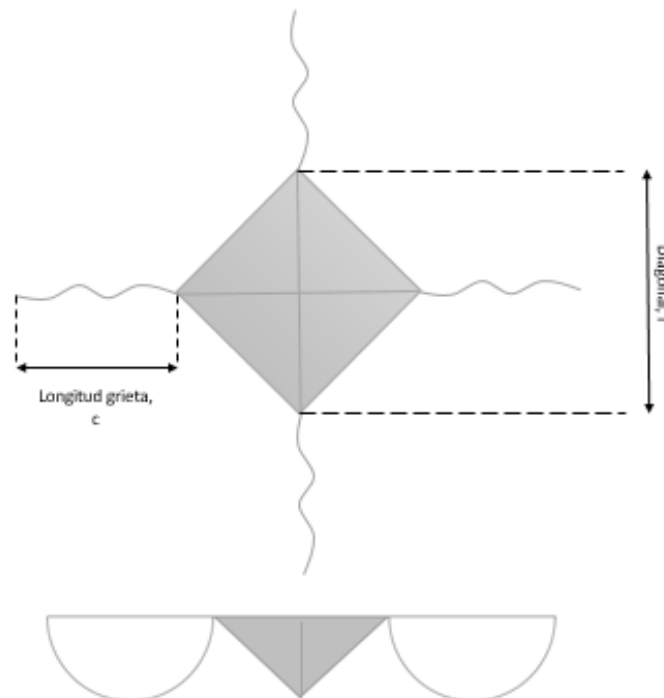


Figura 3. Esquema de una grieta tipo Palmqvist, generadas a partir de una indentación Vickers. Imagen adaptada de N. Cuadrado *et al.* [53].

Los resultados obtenidos de dureza Vickers y resistencia a la fractura fueron analizados estadísticamente empleando un análisis de varianza (ANOVA) y una prueba Tukey con un intervalo de confianza de 95% y un p-valor ≤ 0.05 para establecer diferencias o similitudes significativamente estadísticas entre los valores obtenidos.

Contacto hertziano

Una de las principales técnicas utilizadas para el estudio de la mecánica del contacto es la teoría de Hertz. Este método consiste en la aplicación de una carga normal sobre una superficie plana de un material mediante el uso de indentadores esféricos rígidos. Es muy utilizada en el campo dental debido a que simula las condiciones de carga que se tienen durante la masticación, además de tener en cuenta la curvatura del diente [31, 57].

Cuando un material está bajo carga de contacto, se puede deformar plásticamente o generar una grieta antes de la deformación, la cual se propaga al interior del material. En una prótesis dental, esta grieta puede conllevar una fractura de la prótesis y en la mayoría de los casos actúa como un defecto inicial que puede causar el fallo total de la prótesis un tiempo después de su uso [54].

El contacto mediante indentadores esféricos permite obtener información sobre los modos de daño y sus mecanismos, por lo cual es posible observar la evolución del daño desde la elasticidad inicial hasta desarrollar totalmente la plasticidad. En este tipo de materiales (recubrimientos cerámicos) se observa un comportamiento frágil, por lo cual es posible encontrar diferentes tipos de daños como son las grietas de anillo, cónicas, radiales y circulares externas. Por su parte, la grieta de anillo obedece a la máxima tensión de tracción radial que actúa en la superficie del recubrimiento y se considera como el primer daño frágil durante el contacto hertziano [31].

Basados en lo anterior, para este estudio se llevaron a cabo ensayos de contacto monotónico, con el fin de evaluar la deformación elástica.

Los ensayos de contacto monotónico se realizaron en la máquina universal Instron (modelo 3366), utilizando esferas de cobalto-carburo wolframio (WC-Co) de radio (Re) igual a 3mm. Se considera que este material es más rígido que la porcelana, por esta razón las deformaciones generadas en él fueron descartadas. La carga se aplicó a una velocidad de 1Ns⁻¹ y un tiempo de sostenimiento con una carga máxima de 1s y se trabajó en ambiente de aire de laboratorio de 20°C con humedad relativa de 50%. La grieta de anillo completo fue elegida como criterio de daño en esta investigación y para encontrar los valores de la carga crítica de cada formulación de este criterio se comenzó con una carga de 120N, ya que con esta carga se encuentra el criterio de fisura de anillo completo para VITA -VM9 con una esfera de radio de 2.5mm [38, 54]. Una vez finalizado el ensayo se observó la zona indentada con microscopio óptico y según el daño resultante se

determinaron las condiciones para los ensayos posteriores, es decir, si no se encontraba el criterio de daño, se incrementaba 10N con respecto a la carga anterior y se disminuía esta carga hasta conseguirlo. Para cada formulación se realizaron 15 ensayos con cada una de las cargas, es decir, tanto para las que fueron de prueba y error, como para las que presentaban el criterio de daño.

Por otro lado, con el fin de evaluar la fatiga al contacto se llevaron a cabo ensayos de contacto cíclicos. Estos ensayos fueron realizados en una cicladora mecánica Biopdi con esferas de WC-Co y un radio (R_e) de esfera de 3mm, en un ambiente de aire de laboratorio de 22°C y humedad relativa de 60.1%. Al igual que en los ensayos de contacto monotónico, se tomó como criterio de daño la fisura de anillo completo. Dada la complejidad del ensayo y los largos tiempos de ciclado, este ensayo solo se evaluó con una carga de 50N, el cual es un valor comprendido dentro del rango de masticación normal ya mencionado (3-364N). En este caso, la carga se aplicó por medio de una onda sinusoidal a una frecuencia $f = 5\text{Hz}$. El número de ciclos para conseguir la grieta de anillo completo se determinó mediante el mismo método de acotamiento mencionado anteriormente para el contacto hertziano monotónico. Para cada formulación se realizaron 10 ensayos con cada uno de los ciclos para la carga establecida.

El procedimiento general para obtener y evaluar las nuevas formulaciones se resume en la Figura 4.

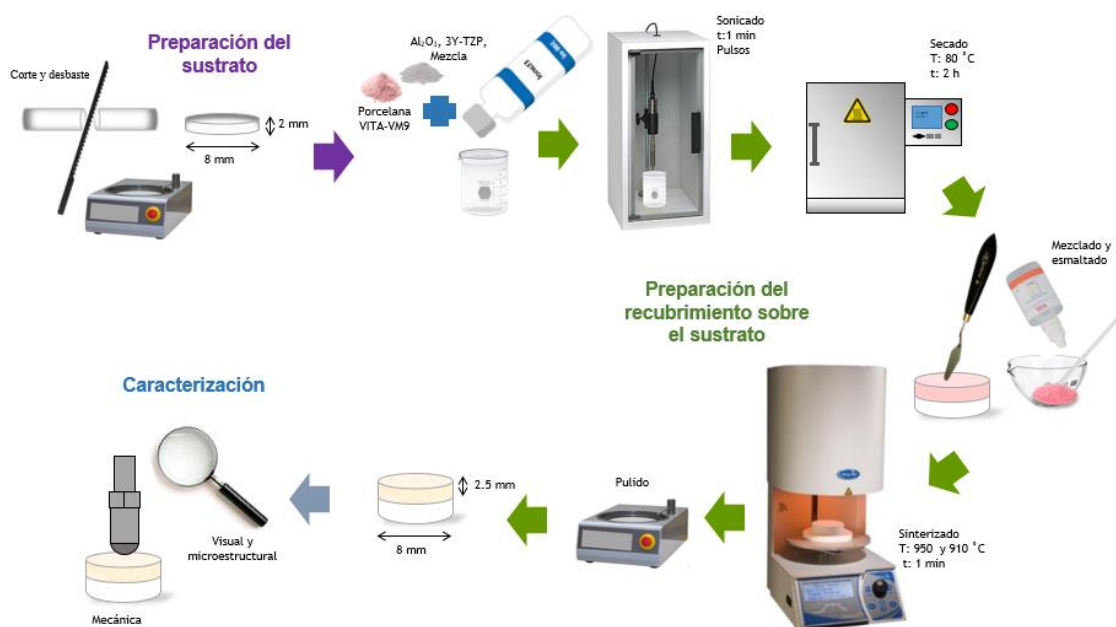


Figura 4. Procedimiento para la obtención de las porcelanas con nueva formulación.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización química

En la Tabla 3 se muestra el análisis de FRX de la alúmina, el cual revela un porcentaje de pureza de 99.81%. Adicionalmente, el análisis microestructural obtenido por DRX se muestra en la Figura 5, donde se observa la fase cristalina α correspondiente al corindón. Según la literatura esta fase es termodinámicamente estable, tiene elevada resistencia mecánica y al calor [58], por lo que su uso es adecuado en este tipo de aplicaciones. Este análisis solo se muestra para la alúmina, debido a que no había conocimiento de su procedencia y la fase cristalina presente.

Tabla 3. Análisis de la alúmina en polvo mediante FRX.

Componente	Wt%	Desviación estándar	Elemento	Peso%	Desviación estándar
Al ₂ O ₃	99.81	0.02	Al	52.82	0.01
CaO	0.144	0.008	Ca	0.103	0.06
Fe ₂ O ₃	0.0376	0.0037	Fe	0.0263	0.0206
NiO	0.01223	0.0017	Ni	0.0097	0.014

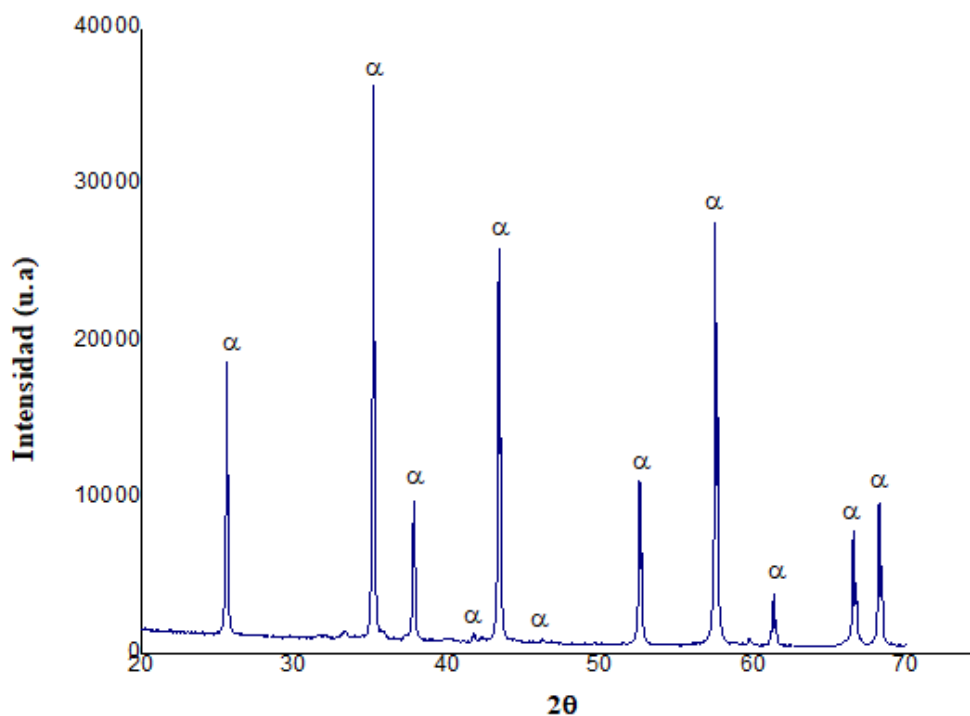


Figura 5. Espectro de DRX de la alúmina en polvo.

Adicionalmente, teniendo en cuenta que la 3Y-TZP es termodinámicamente inestable y al encontrar en otras investigaciones cambios de fase debidos al proceso de mezclado [37] y, para la alúmina, la formación de la fase nefelina por interacción de Al^{3+} con los iones libres de K^+ , Na^+ y Si^{2+} presentes en el material base [45], se realizó un análisis de DRX para las porcelanas Zr-2.5% y Al-2.5% luego del proceso de sinterizado (Figura 6). En la muestra con adición de circonita (Figura 6a) se observaron picos característicos de la circonita tetragonal y leucita [9-20], por lo que el proceso de mezclado no proporcionó ningún cambio de fase para esta muestra. Por otro lado, la muestra con adición de alúmina (Figura 6b) presentó un espectro de carácter amorfo con picos característicos de la fase leucita, pero no hubo cambios de fase debidos a interacción de iones o a la presencia de la fase alúmina.

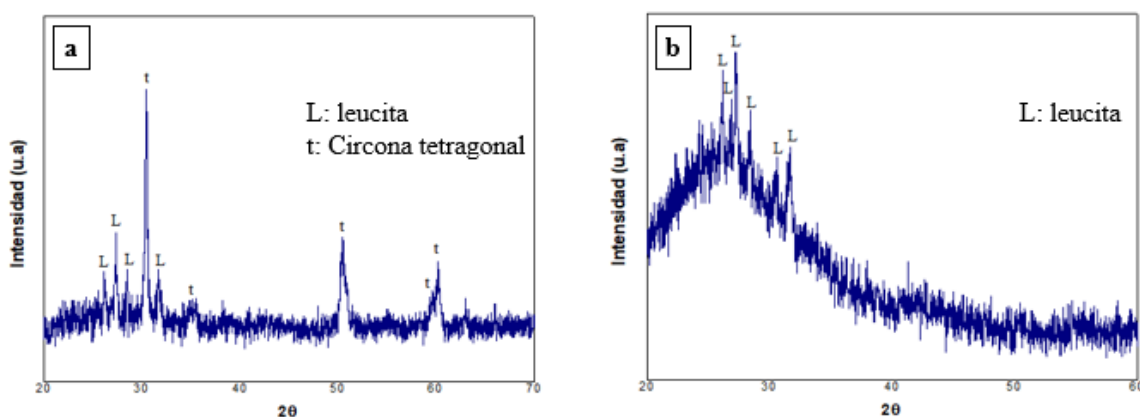


Figura 6. DRX de los recubrimientos sinterizados. a) Zr-2.5% y b) Al-2.5%.

Caracterización microscópica y visual

En la Figura 7 se observa la caracterización morfológica mediante Microscopía electrónica de barrido (MEB) de los polvos de VITA -VM9, Al_2O_3 y 3Y-TZP utilizados para la preparación de las nuevas formulaciones. Los polvos de la porcelana VITA-VM9 presentan granos con formas irregulares y un tamaño promedio de partículas de $13.74\mu m$ (Figura 7a). Igualmente, la alúmina también presentó formas irregulares, aunque con un tamaño de partículas promedio inferior: $3.39\mu m$ (Figura 7b). La circonita por su parte presentó aglomerados circulares de $36.87\mu m$ con partículas de $90nm$ según la información proporcionada por el proveedor (Figura 7c).

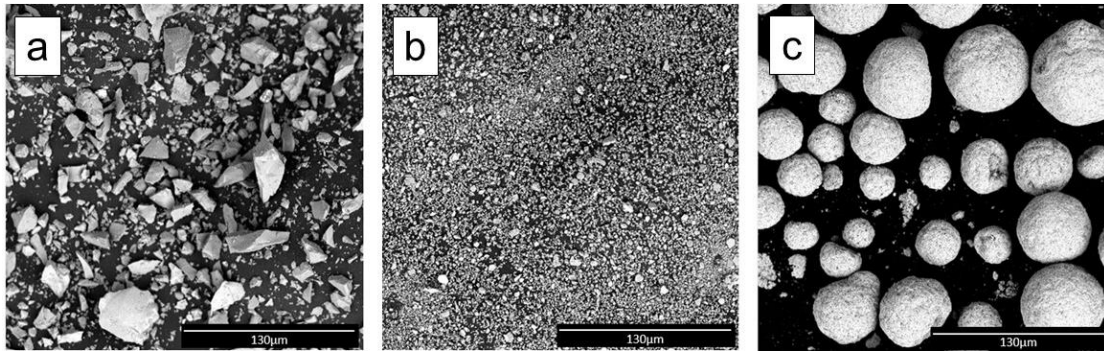


Figura 7. Caracterización morfológica de las materias primas empleadas, mediante MEB. a) Porcelana VITA -VM9, b) Al_2O_3 y c) 3Y-TZP.

En las Figuras 8, 9 y 10 se muestra la porcelana VITA-VM9 en polvo con los diferentes agentes reforzantes adicionados luego del proceso de sonicación. El MEB con electrones retrodispersados permite generar contraste en la imagen para cada uno de los materiales presentes por diferencia de pesos moleculares.

En la Figura 8 se muestra la distribución de los polvos Al-2.5%. Mediante esta imagen no fue posible distinguir las partículas adicionadas como agentes reforzantes, ya que el contraste con respecto a la porcelana VITA-VM9 es muy similar. Sin embargo, no se evidencia la formación de aglomerados, por lo que el proceso de sonicación en este caso es efectivo.

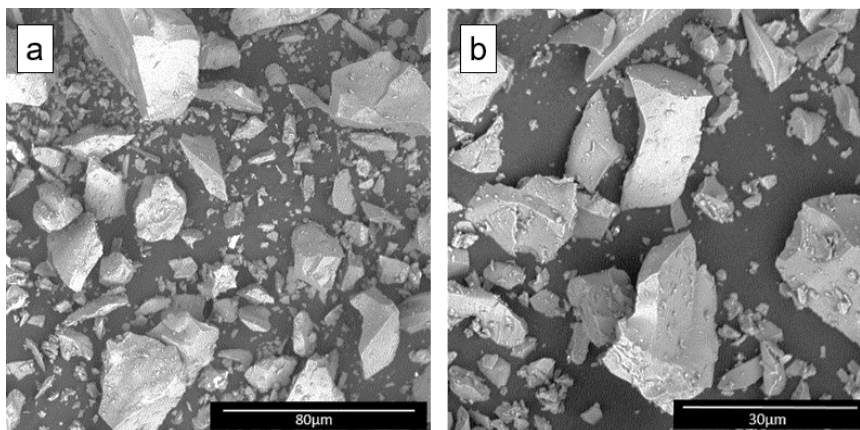


Figura 8. Imagen MEB con electrones retrodispersados de los polvos Zr-2.5.

La Figura 9 muestra la distribución de los polvos Zr-2.5%. Se observan dos tipos de partículas: unas muy pequeñas (de contraste blanco) con un diámetro de $0.33\text{-}6.11\mu\text{m}$ aprox., e identificadas como partículas de circona que en algunas zonas tienden a aglomerarse. Las otras partículas predominantes con diámetros de $2.59\text{-}53.72\mu\text{m}$ aprox. (de contraste gris) fueron identificadas como partículas de porcelana VITA-VM9, basados en el trabajo de investigación de J. Chavat [59]. Con lo anterior, es posible afirmar que el proceso de sonicación proporcionó la desaglomeración de las partículas de circona y una adecuada dispersión con las partículas del material base.

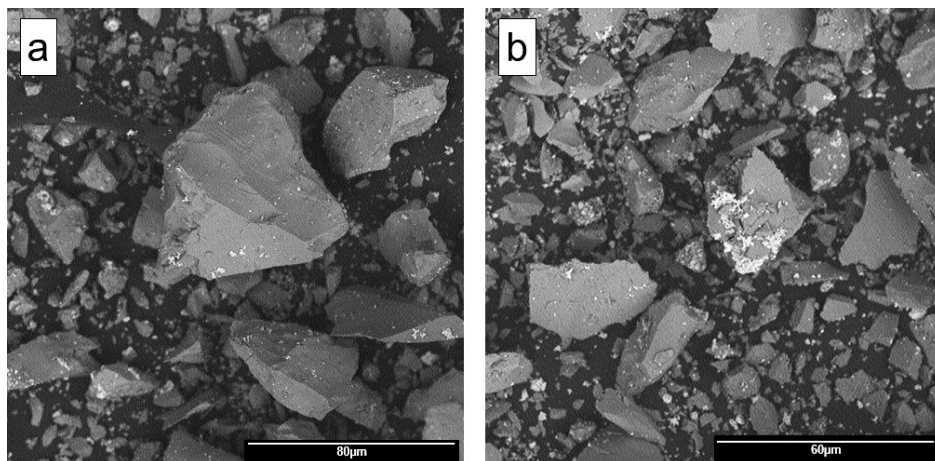


Figura 9. Imagen MEB con electrones retrodispersados de los polvos Zr-2.5.

De igual forma, la Figura 10 permite visualizar la distribución de las partículas de la muestra Mez-2.5%. Donde se observan dos tipos de partículas: unas muy pequeñas (de contraste blanco) con un diámetro aproximado de $0.32\text{-}1.48\mu\text{m}$ e identificadas como partículas de 3Y-TZP, que en algunas zonas tienden a aglomerarse. Las otras partículas predominantes con tamaños variables de $3.40\text{-}54.16\mu\text{m}$ (de contraste gris) fueron identificadas como partículas de la porcelana VITA-VM9 y de Al_2O_3 . Al igual que en las Figuras 8 y 9, es posible afirmar que el método de sonicación permitió la desaglomeración de las partículas de circonita y una adecuada dispersión con las partículas del material base y la alúmina.

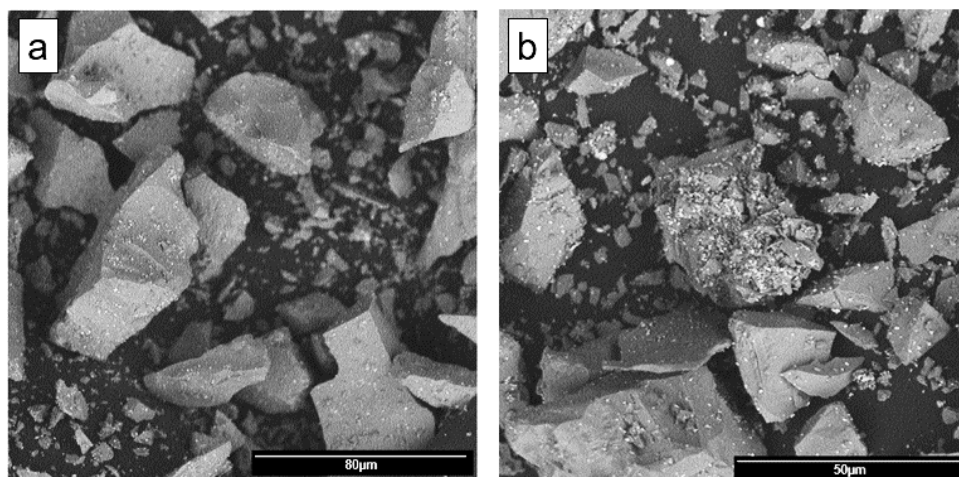


Figura 10. Imagen MEB con electrones retrodispersados de los polvos Zr-2.5.

A continuación, con el fin de evaluar la microestructura y distribución de las partículas en los recubrimientos resultantes, así como la porosidad y adherencia del recubrimiento con el sustrato, se analizó el corte transversal en las muestras. Se observaron asimismo por MEB con electrones retrodispersados y mediante EDX puntual.

La Figura 11 presenta las características microestructurales de la porcelana VITA-VM9 sobre el sustrato de circona. En la Figura 11a aparentemente se evidencia una buena adherencia entre el recubrimiento porcelánico y el sustrato de circona (flecha roja). En la Figura 11b se encontró la presencia de poros (círculo azul) y de dos fases distintas: en contraste blanco y oscuro. La literatura ha reportado que las partículas de contraste blanco se deben probablemente a la presencia de la fase cristalina conocida como leucita (círculo amarillo), responsable del comportamiento mecánico, en tanto que la fase amorfa o matriz vítrea de contraste oscuro es responsable del comportamiento estético [59-61]. Los puntos que aparecen en contraste blanco (círculo amarillo) presentaban elementos de Al, Si, O, P, K, Na y Ca. En la Figura 12 se muestra el resultado del análisis de EDX para estos puntos.

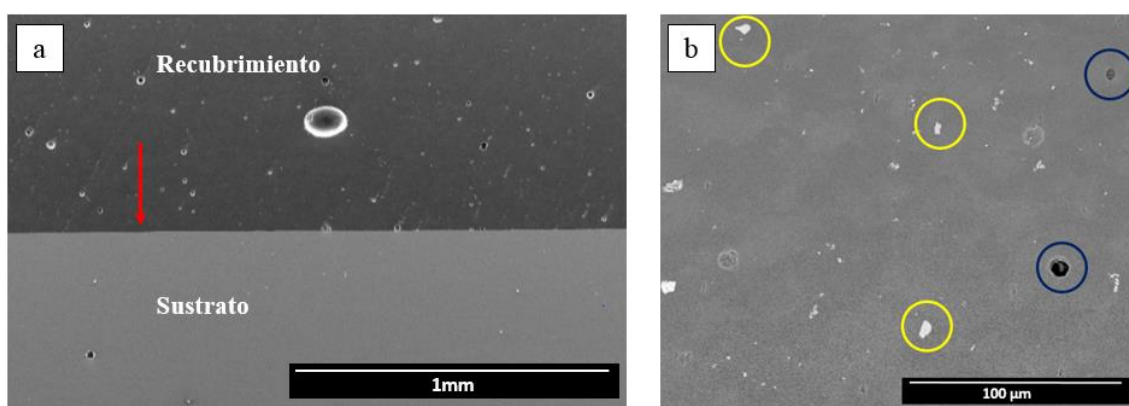


Figura 11. Imágenes MEB con electrones retrodispersados del corte transversal de la porcelana VITA-VM9 sinterizada. a) Interfase sustrato de circona-recubrimiento; b) Recubrimiento de la porcelana VITA-VM9.

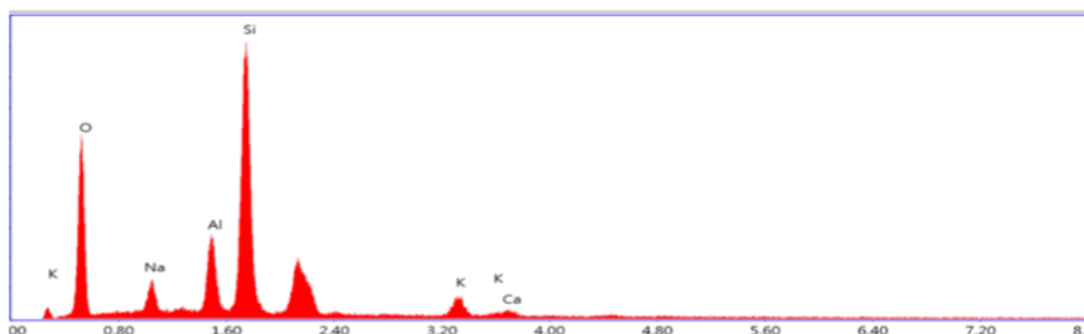


Figura 12. EDX puntual de la fase cristalina de la porcelana VITA-VM9.

En todas las formulaciones (Figura 13) se observó una buena adherencia entre el recubrimiento y el sustrato (flecha roja), dado que no se observa presencia de fractura interfacial (delaminación) o microgrietas, lo que supone que el coeficiente de expansión térmica del recubrimiento no es significativamente superior al sustrato [61]. Para las muestras con adición de alúmina se visualizó una porosidad relativamente baja con respecto a la porcelana de referencia (VITA-VM9), la cual

aparentemente aumenta con el porcentaje de adición; en las muestras con adición de circona y mezcla se observa un aumento más pronunciado. Este comportamiento, según Frith *et al* [36], se atribuye al incremento del porcentaje de adición y al tamaño de las partículas reforzantes, o al procesamiento [7].

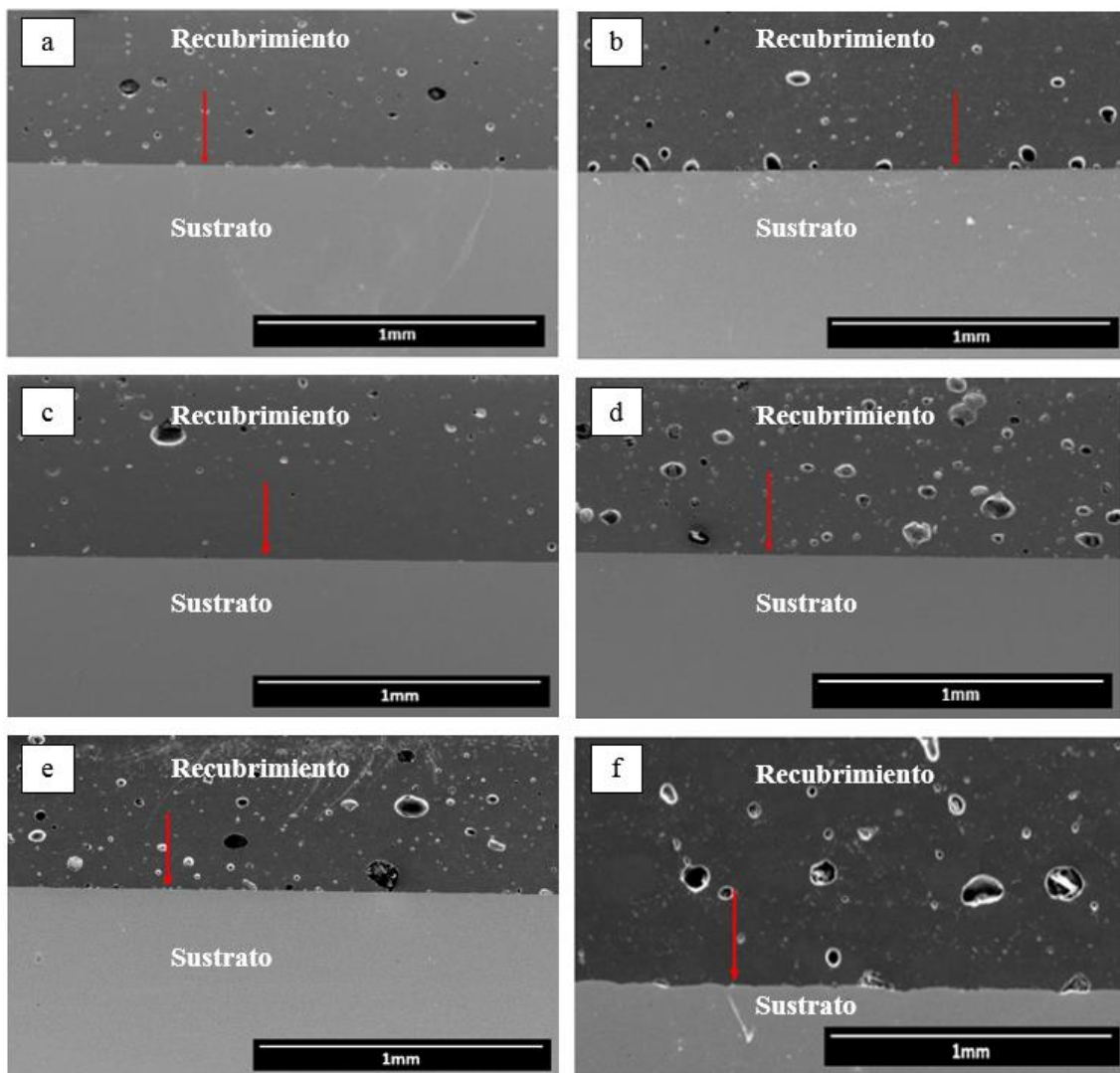


Figura 13. Imágenes MEB del corte transversal de las nuevas formulaciones sinterizadas. a) Interfase sustrato de circona-recubrimiento Al-0.5%, b) Interfase sustrato de circona-recubrimiento Al-2.5%, c) Interfase sustrato de circona-recubrimiento Zr-0.5%, d) Interfase sustrato de circona-recubrimiento Zr-2.5%, e) Interfase sustrato de circona-recubrimiento Mez-0.5% y f) Interfase sustrato de circona-recubrimiento Mez-2.5%

En la figura 14 se identificaron algunos puntos de contraste blanco (círculo amarillo) con la técnica de análisis EDX; en esta zona se encontraron elementos como K, Al, Na, P, Si y O, posiblemente de la fase leucita (círculo amarillo) y poros residuales (círculo azul). Se observa una buena distribución de las partículas y la presencia de algunos aglomerados que, junto con los poros residuales, pueden considerarse como defectos iniciales que pueden desencadenar la falla estructural del material. No se observó aparición de grietas ocasionadas durante la fase de

enfriamiento por incompatibilidad térmica del material base con las partículas adicionadas, lo que demuestra que los materiales utilizados en este estudio fueron térmicamente compatibles [21]. Para la muestra Al-2.5% (Figura 14b) no fue posible la identificación de las partículas de alúmina debido a que los puntos seleccionados para el análisis EDX (círculo amarillo) presentaron comportamientos muy similares al mostrado anteriormente en la Figura 12, y por los elementos presentes en el respectivo análisis se cree que podrían corresponder a la fase leucita. El análisis EDX para esta muestra se observa en la Figura 15. Por su parte en las muestras Zr-2.5% y Mez-2.5% fue posible la identificación de algunas partículas de circona (flecha roja). El análisis EDX característico para las partículas de circona se muestra en la Figura 16.

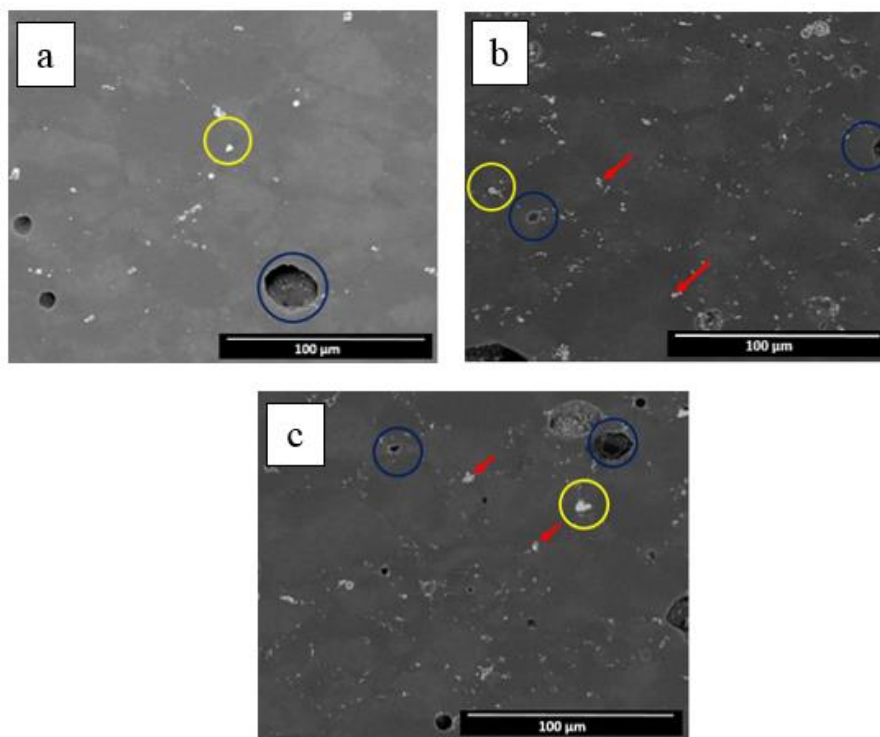


Figura 14. Imágenes MEB de los recubrimientos sinterizados. a) Al-2.5%, b) Zr-2.5% y c) Mez- 2.5%.

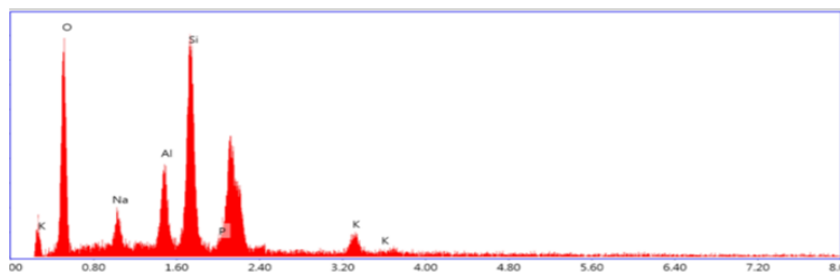


Figura 15. EDX puntual en la porcelana Al-2.5%.

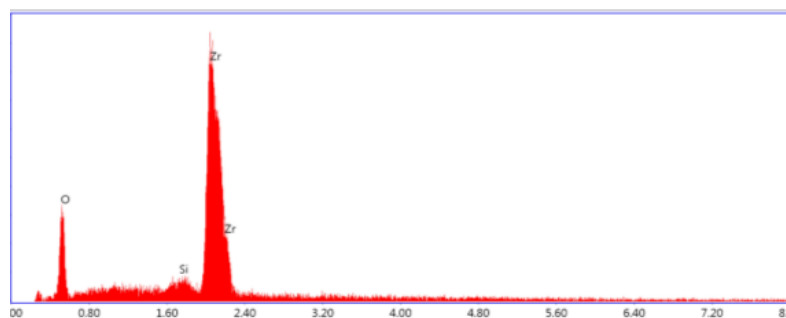


Figura 16. EDX puntual de las partículas de circona en la porcelanas Zr-2.5 y Mez-2.5%

A continuación, se muestra la caracterización visual de los recubrimientos obtenidos luego del proceso de sinterizado (Figura 17). Se observa una coloración homogénea en toda la superficie para las nuevas formulaciones y un cambio progresivo de color con tendencia hacia el blanco, disminuyendo de esta manera su translucidez respecto a la muestra de referencia VITA-VM9. Además, se observó en todas las formulaciones una porosidad característica de este tipo de materiales, siendo mucho mayor para las muestras con adición de circona y mezcla. Éstas presentaron una variación mayor en la coloración con el aumento del porcentaje adicionado y, en contraste, las muestras con adición de alúmina no mostraron un cambio tan evidente con respecto a la cantidad de agente adicionado.

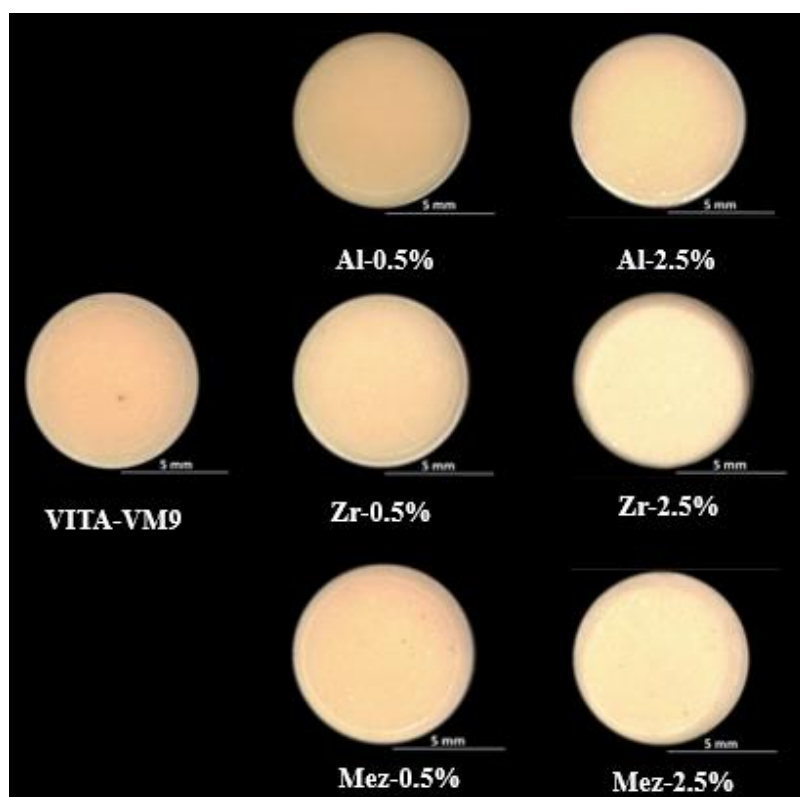


Figura 17. Apariencia superficial de la porcelana VITA-VM9 y de las nuevas formulaciones tomadas mediante estéreo.

En la Tabla 4 se observan los resultados obtenidos para la diferencia de color de las nuevas formulaciones con respecto a la muestra de referencia VITA-VM9 mediante espectrofotometría UV-VIS con el iluminante CIE D65 y el observador 1931 2°; las demás combinaciones de iluminante y observador presentaron un comportamiento muy similar. Para cada una de las formulaciones se encontraron las coordenadas de color de las nuevas formulaciones, donde L* indica la luminosidad y a* y b* son las coordenadas cromáticas (+a = rojo; -a = verde; +b = amarillo; -b = azul). Con estos valores se encontró la diferencia de color, es decir, la comparación de la proximidad de color de las muestras en estudio respecto a una muestra de referencia mediante las diferencias en coordenadas absolutas de color conocidas como delta (Δ), para L* (ΔL^*), a* (Δa^*) y b* (Δb^*) que pueden ser obtenidas usando la ecuación (3) [16, 59].

$$\Delta E^* = [((\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2)]^{1/2} \quad (\text{Ec.3})$$

Tabla 4. Coordenadas de color CIE L* a* b* para los recubrimientos obtenidos con la adición del agente reforzante en el iluminante D65 y el observador CIE 1931 2°.

Formulación	L*	a*	b*	ΔE^*
VITA-VM9	79.7	1.7	17.9	0.0
AL-0.5%	78.2	1.8	16.6	2.0
AL-2.5%	84.1	1.6	15.5	5.0
Zr-0.5%	83.2	1.2	15.7	4.1
Zr-2.5%	85.3	1.0	10.1	9.6
Mez-0.5%	81.6	1.5	15.3	3.2
Mez-2.5%	87.7	1.0	12.1	9.9

De los resultados obtenidos mediante esta técnica, se evidenció una relación lineal entre los porcentajes de agente reforzante adicionados y la diferencia de color (ΔE^*), observándose una reducción significativa de la translucidez. La adición de agente reforzante proporciona una disminución en el color amarillo (b*), un aumento en la luminosidad (L*) y no hay cambios significativos en el color rojo (a*). Se evidenció que la muestra Al-0.5% es la más próxima en la coloración a la muestra patrón (VITA-VM9), mientras que las muestras Zr-2.5% y Mez-2.5% fueron las que tuvieron resultados más alejados. Estos resultados según la literatura son atribuidos a que la translucidez depende del porcentaje, forma y tamaño de partícula del material adicionado, además de la diferencia del índice de refracción del material base con respecto al material

adicionado [44][63]. Algunos factores que también pueden influir en estos resultados son la porosidad y el espesor del recubrimiento.

Algunas investigaciones han considerado que el valor de diferencia de color (por el cual el cambio cromático es imperceptible por el ojo humano y por ende clínicamente aceptable) es un $\Delta E^* \leq 3.7$ [64][65]; dicho rango de diferencia cromática depende también del criterio del fabricante en aquellos casos en los que la muestra está ligeramente por encima de 3.7. Basándonos en lo reportado en la literatura y apoyados en la Figura 18, se evidencia que las muestras que se considerarían clínicamente aceptables son las de Al-0.5% y Mez-0.5%. Sin embargo, las muestras que quedan fuera del rango podrían estar dentro de los diferentes colores que ofrece la empresa VITA Zahnfabric.

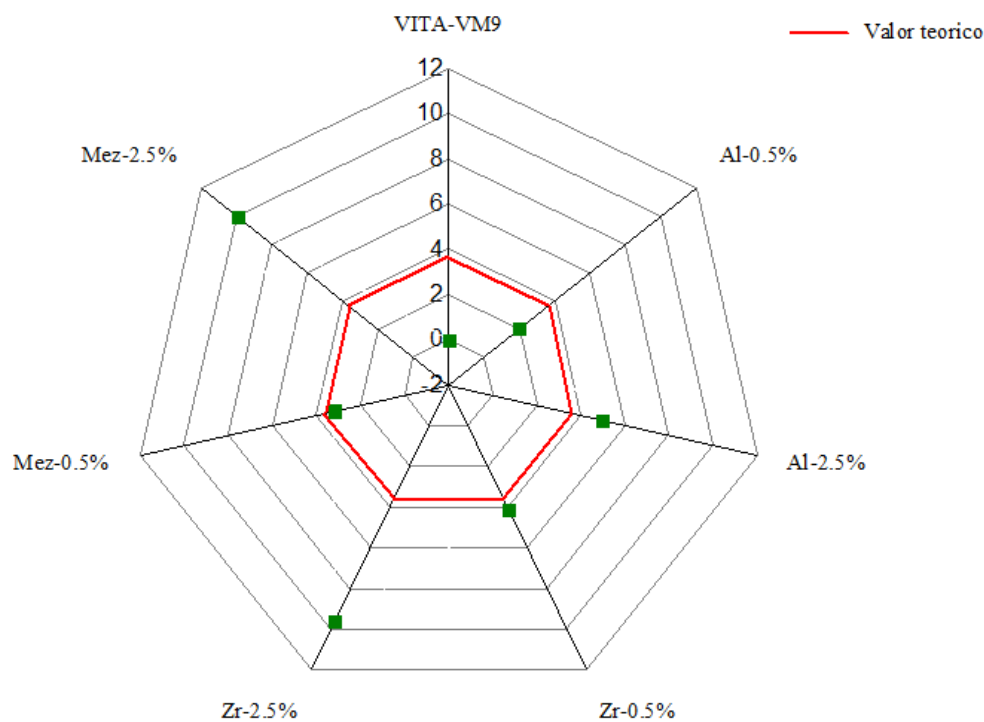


Figura 18. Diferencia de color de las muestras con iluminante D65 y observador estándar CIE 1931 2°.

Caracterización mecánica

Dureza Vickers y tenacidad a la fractura.

En la Figura 19 se observa la huella típica obtenida mediante indentación Vickers de la porcelana VITA-VM9; las demás formulaciones presentaron una huella muy similar.

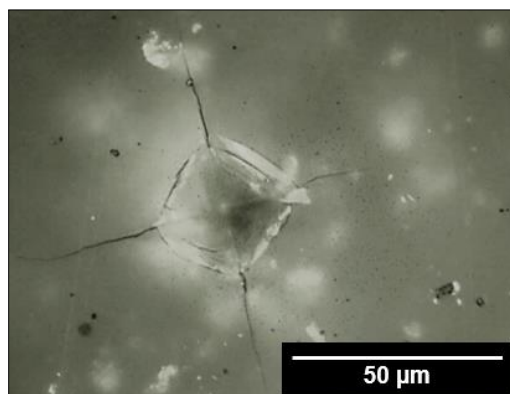


Figura 19. Huella de microindentación de la porcelana VITA-VM9 con una carga de 0.2kg obtenida mediante microscopía óptica.

Los resultados del módulo de Young $-E(\text{GPa})-$ obtenidos mediante nanoindentación, y la dureza $\text{HV}(\text{GPa})$ y resistencia a la fractura $K_c(\text{MPa}\sqrt{\text{m}})$ por microindentación de la porcelana VITA-VM9 y las nuevas formulaciones se muestran en la Tabla 5. Se observó que en general las nuevas formulaciones presentaron un aumento significativo en su dureza y resistencia a la fractura en un rango de 1.38-2.55 GPa y 0.28-0.38 $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$, respectivamente, para un aumento cercano a 41% en la dureza y 46% en la resistencia a la fractura cuando son comparadas con la porcelana VITA-VM9.

Tabla 5. Módulo de Young mediante nanoindentación, dureza y resistencia a la fractura de mediante microindentación en los recubrimientos obtenidos.

Formulación	$E(\text{GPa}) \pm \text{SD}$	$\text{HV}(\text{GPa}) \pm \text{SD}$	$K_c(\text{MPa}\sqrt{\text{m}}) \pm \text{SD}$
VITA-VM9	70.83 ± 0.89	6.18 ± 0.72	0.81 ± 0.12
AL-0.5%	72.26 ± 2.07	8.73 ± 0.39	1.19 ± 0.09
AL-2.5%	72.38 ± 1.03	8.15 ± 0.70	1.15 ± 0.08
Zr-0.5%	73.08 ± 1.09	7.95 ± 0.38	1.13 ± 0.08
Zr-2.5%	68.40 ± 1.18	8.46 ± 0.88	1.19 ± 0.13
Mezcla-0.5%	67.77 ± 0.64	7.98 ± 0.35	1.09 ± 0.08
Mezcla-2.5%	72.26 ± 0.93	7.56 ± 0.74	1.18 ± 0.09

En las Figuras 20 y 21 se presentan mediante diagramas de cajas la distribución de los valores de dureza Vickers y resistencia a la fractura. Estos diagramas son una representación visual que describe las características importantes de dispersión y simetría en una toma de datos, el segmento

vertical indica la mediana y el cuadrado la media de los datos. Las líneas que sobresalen se llaman ‘bigotes’ y los datos que no se encuentren dentro de este rango se identifican individualmente y son conocidos como valores atípicos, en este caso representados con un asterisco (*). De esta representación es posible inferir que las muestras con adición de agente reforzante presentan una diferencia estadísticamente significativa con respecto a la dureza y resistencia a la fractura de VITA-VM9, aunque es posible que no exista diferencia significativa con respecto al tipo de agente reforzante (alúmina, circonita o mezcla) o al porcentaje adicionado.

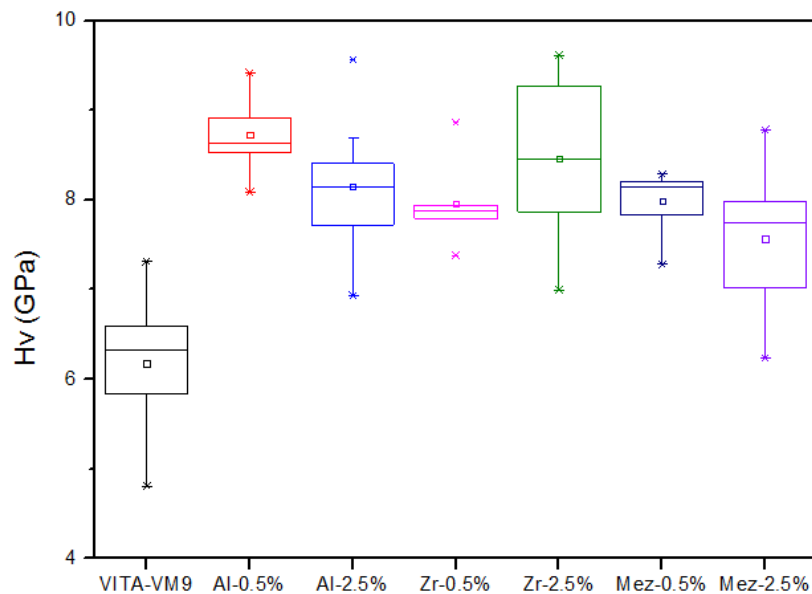


Figura 20. Diagrama de cajas para la dureza Vickers en los recubrimientos con adición de agentes reforzantes de alúmina, circonita y mezcla (0.5 y 2.5%) respecto a la porcelana VITA-VM9.

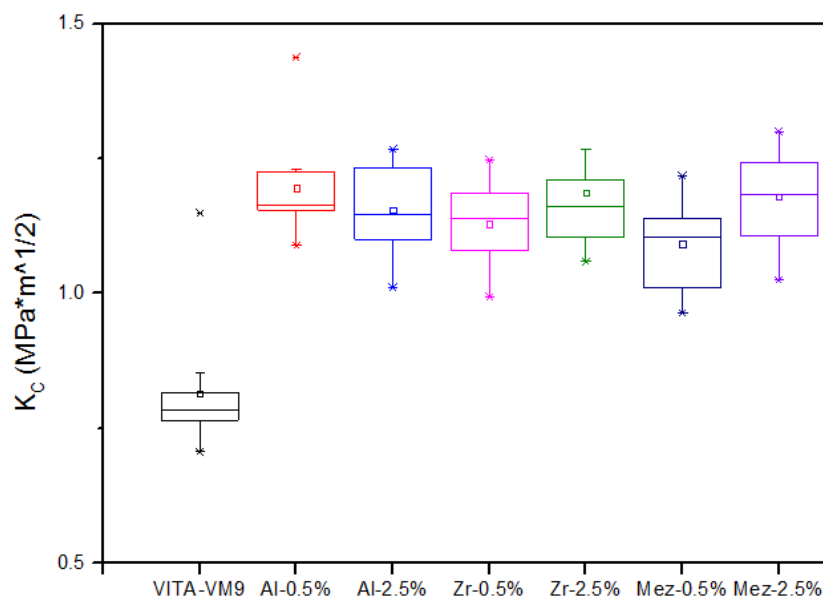


Figura 21. Diagrama de cajas para la resistencia a la fractura en los recubrimientos con adición de agentes reforzantes de alúmina, circonita y mezcla (0.5 y 2.5%) respecto a la porcelana VITA-VM9.

Ahora bien, con el fin de evaluar la influencia de la cantidad y el tipo de agente reforzante en la dureza y resistencia a la fractura, se realizó un análisis multifactorial mediante ANOVA de dos factores (tipo de agente reforzante y porcentaje) y tres niveles (0, 0.5 y 2.5, siendo 0 la VITA-VM9) en el *software R commander*, obteniéndose los resultados reportados en la Tabla 6 y 7. Estableciendo un nivel de significancia (α) de 0.05 y dado que el valor de P del factor porcentaje es menor al nivel de significancia, esto significa que la dureza y resistencia a la fractura se ven fuertemente influenciadas por la cantidad de agente reforzante adicionado, mientras que el tipo de agente reforzante no tiene una influencia tan marcada sobre la variable respuesta (dureza y resistencia a la fractura), ya que el valor de P es mayor. Es decir, la adición de agente reforzante proporciona un aumento en la dureza y resistencia a la fractura con los diferentes porcentajes evaluados, pero no depende de la naturaleza del agente reforzante.

Tabla 6. ANOVA para la dureza Vickers en los recubrimientos con adición de agentes reforzantes de alúmina, circonita y mezcla (0.5 y 2.5%) respecto a la porcelana VITA-VM9.

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	P-value
Porcentaje	1	27.80	27.8045	27.0408	1.381-06
Tipo de agente reforzante	2	3.040	1.5198	1.4780	0.234
Porcentaje - Tipo de agente reforzante	2	2.719	1.3596	1.3222	0.272
Residuales	34.345	81			

Tabla 7. ANOVA para la resistencia a la fractura en los recubrimientos con adición de agentes reforzantes de alúmina, circonita y mezcla (0.5 y 2.5%) respecto a la porcelana VITA-VM9.

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	P-value
Porcentaje	1	1.24855	1.24855	54.8494	9.24e-11
Tipo de agente reforzante	2	0.01056	0.00528	0.2320	0.7935
Porcentaje - Tipo de agente reforzante	2	0.01374	0.00687	0.3017	0.7403

Residuales 0.92357 81

Adicionalmente se llevó a cabo un análisis unifactorial, igualmente en el *software R commander* para cada uno de los factores (alúmina, circona y mezcla) realizando una comparación entre cada uno de los niveles (0, 0.5 y 2.5, siendo 0 la VITA-VM9), con el fin de establecer si hay una diferencia estadísticamente significativa en los valores obtenidos de dureza y tenacidad a la fractura con respecto al porcentaje adicionado.

En las Tablas 8 y 9 se observan los valores obtenidos de la comparación por pares de los porcentajes de agente adicionado. Para los valores obtenidos de dureza y resistencia a la fractura estadísticamente se tiene que el valor P es menor al nivel de significancia (α) para la comparación por pares de 0-0.5 y 0-2.5; por otro lado, el valor P es mayor al nivel de significancia en la comparación por pares de 0.5- 2.5. Es decir, los porcentajes adicionados de agente reforzante tienen un aumento en la dureza y tenacidad a la fractura con respecto a la VITA-VM9, pero cuando se comparan los valores obtenidos entre los porcentajes 0.5 y 2.5%, no se evidencia una diferencia estadísticamente significativa.

Tabla 8. Test de comparación por pares Tukey de dureza para la alúmina, circona y mezcla.

Agente reforzante	Comparación	Estimate	Error	T value	P-value
Alúmina	0.5 – 0	2.5513	0.2793	9.136	< 0.001
	2.5 – 0	1.97	0.2793	7.067	< 0.001
	2.5 – 0.5	-0.5779	0.2793	-2.069	0.115
Circona	0.5 – 0	1.7790	0.3105	5.730	< 1e-04
	2.5 – 0	2.2875	0.3105	7.367	< 1e-04
	2.5 – 0.5	0.5085	0.3105	1.638	0.248
Mezcla	0.5 – 0	1.8082	0.2829	6.392	< 1e-04
	2.5 – 0	1.3874	0.2829	4.904	0.000155
	2.5 – 0.5	-0.4208	0.2829	-1.488	0.312471

Tabla 9. Test de comparación por pares Tukey de tenacidad a la fractura para la alúmina, circonita y mezcla.

Agente reforzante	Comparación	Estimate	Error	T value	P-value
Alúmina	0.5 - 0	0.38057	0.04595	8.283	< 1e-04
	2.5 - 0	0.34054	0.04595	7.411	< 1e-04
	2.5 - 0.5	-0.04003	0.04595	-0.871	0.663
Circona	0.5 - 0	0.31462	0.05147	6.112	< 1e-04
	2.5 - 0	0.37277	0.05147	7.242	< 1e-04
	2.5 - 0.5	0.05815	0.05147	1.130	0.505
Mezcla	0.5 - 0	0.27703	0.04561	6.073	< 1e-04
	2.5 - 0	0.36477	0.04561	7.997	< 1e-04
	2.5 - 0.5	0.08774	0.04561	1.924	0.151

Finalmente, los resultados obtenidos de dureza y resistencia a la fractura se resumen en un aumento respecto a la porcelana VITA-VM9, pero este aumento es independiente del tipo de agente reforzante y del porcentaje adicionado. Dicha mejora está relacionada con varios mecanismos de endurecimiento que pueden estar presentes, tales como desviación de la grieta, microfisuración y absorción de energía mediante la deformación plástica y fractura del material reforzante [17, 22, 39]. Este hallazgo está de acuerdo con otros estudios que analizan los porcentajes de agentes reforzantes hasta un 30% [35, 36, 52]. La independencia del tipo y del porcentaje de agente reforzante puede deberse a la presencia de defectos (poros, grietas) que se encuentran en el interior del material, que actúan como concentradores de esfuerzos y desencadenan el detrimento de la resistencia mecánica del material [52].

Contacto hertziano

Para los ensayos de contacto monotónico, como se mencionó anteriormente, se determinó como criterio de daño el anillo completo y se consideró como carga inicial 120N [54]. Estos ensayos permitieron determinar la carga crítica en la cual el material comienza a presentar el primer daño por contacto monotónico.

En la Figura 22 se observa que la formación de anillo completo se presenta en un rango de carga crítica de 190 a 220N. Con una carga de 190N se registró un primer daño de anillo completo de la porcelana VITA-VM9, el cual cumple con el criterio antes establecido; mientras que con esa misma carga las demás formulaciones no presentaban este criterio. El daño observado en las superficies de las muestras evaluadas fue caracterizado como frágil, debido a que el comportamiento de contacto se dio de manera elástica hasta aparecer la grieta. No hay evidencia de grietas circulares externas, ni una apreciable deformación plástica o hundimiento superficial del material.

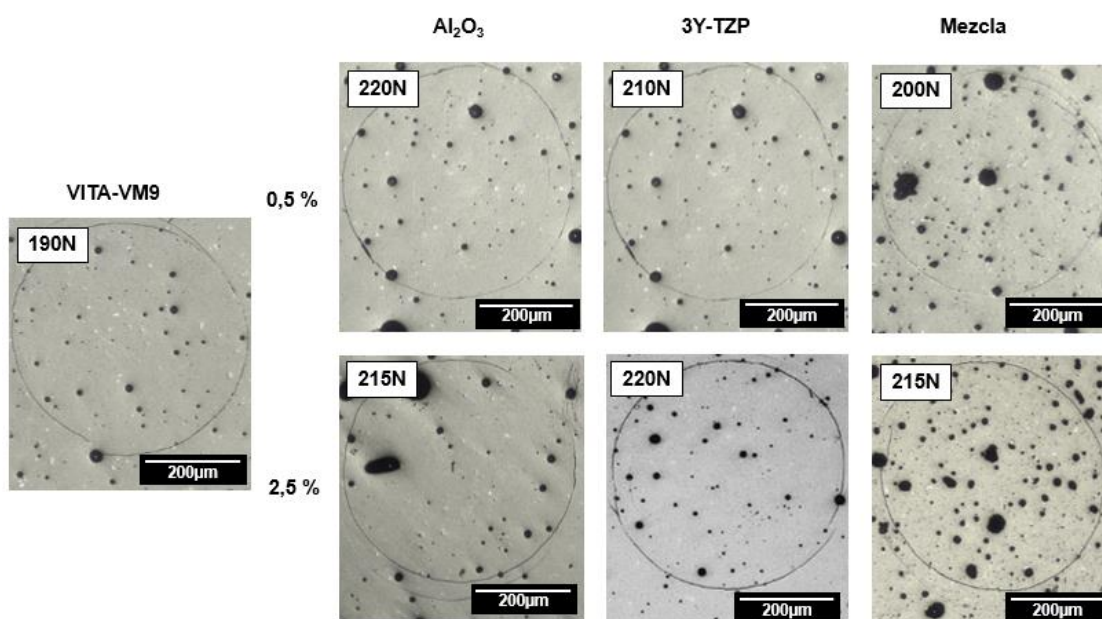


Figura 22. Daño bajo contacto monotónico hertziano en el recubrimiento con adición de Al_2O_3 , 3Y-TZP y mezcla con esfera de WC-Co y Re: 3mm.

En la Figura 23 se observa un aumento de la respuesta al contacto en función del aumento del porcentaje adicionado del agente reforzante para las muestras con adición de circonia y mezcla, aumento que oscila entre 15% y 13% respectivamente; por su parte, las muestras con adición de alúmina presentan un mejor comportamiento a menor porcentaje, es decir a 0.5%; esto significa un aumento cercano a 15%. Los recubrimientos con adición de mezcla fueron los que presentaron respuestas más bajas, indicando que la mezcla de ambos agentes reforzantes no es significativa respecto al uso de un solo agente reforzante. Los resultados de estas pruebas en comparación con la literatura [66] muestran que las nuevas formulaciones proporcionaron un mejor comportamiento al contacto monotónico.

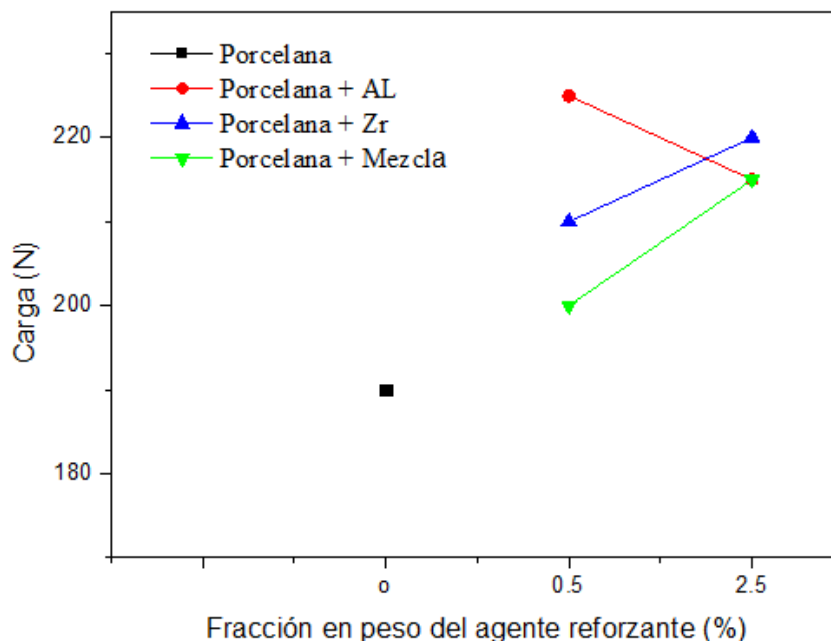


Figura 23. Carga para la formación del anillo crítico en función de la fracción en peso del agente reforzante de Al_2O_3 , 3Y-TZP y Mezcla. Contacto monotónico con esfera de WC-Co y radio R_e : 3mm, en aire.

Las diferencias encontradas mediante la técnica de contacto monotónico respecto al ensayo de resistencia a la fractura pueden ser debidas a la porosidad de la muestra que, como ya se explicó anteriormente, aumenta con el porcentaje de agente reforzante adicionado [36]. En la técnica de microindentación es posible inspeccionar la zona donde es tomada la medida y se realiza en un área más pequeña $<100\mu\text{m}$, por el contrario, en el contacto monotónico no es posible tener un control de la medida.

Para continuar con el análisis de contacto y basados en que la masticación normal varía entre 3 a 364 N, se tomó como parámetro de carga en el ensayo de contacto cíclico un valor de 50N. A continuación, en la Figura 24 se muestran los resultados obtenidos a esta carga de contacto con incrementos del número de ciclos en los recubrimientos con VITA-VM9, Al-0.5% y Zr-2.5%. Como se puede evidenciar, con esta carga no fue posible encontrar el criterio de anillo completo, por lo que se comparó el comportamiento del material bajo tres rangos de ciclos: 3×10^6 , 3.50×10^5 y 4×10^6 . Como es de esperarse, hay una mayor tendencia a formar el anillo con el aumento de los ciclos en la muestra VITA-VM9, lo que demuestra que la adición de agentes reforzantes proporciona buena respuesta al contacto cíclico.

Por otro lado, al observar la evolución del daño, la fatiga en este tipo de materiales pudo ser evidente debido a que el aumento de los ciclos generó un incremento progresivo de la grieta. Es posible que con tiempos más prolongados se obtenga la grieta anillo completo, una grieta cono, o se conduzca al fallo total del recubrimiento y, si se realiza en ambientes húmedos, este daño podría ocurrir más rápidamente. Lo anterior es debido a que en los ensayos cíclicos la degradación del

material ocurre no solo por la contribución de la fatiga, sino también por la corrosión bajo tensión [19, 61–63].

Finalmente, en este ensayo no fue evidente la aparición de grietas circulares externas, deformación plástica o hundimiento superficial del material.

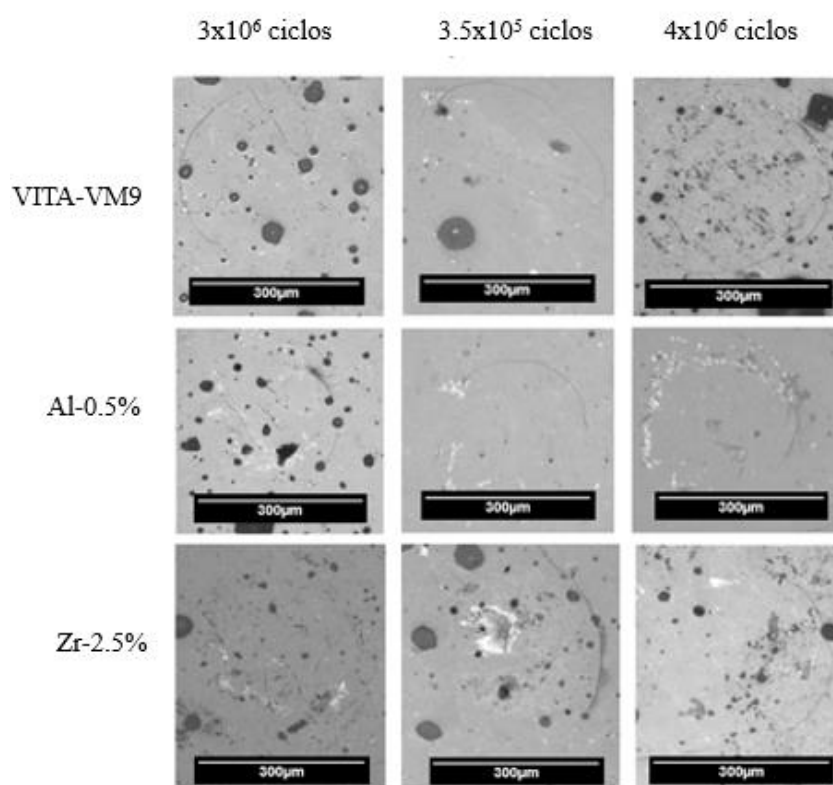


Figura 24. Daño bajo contacto cíclico Hertziano en el recubrimiento con indentador WC-Co y radio de esfera de Re: 3mm en aire.

CONCLUSIONES

En este estudio se evaluó la microestructura, las propiedades mecánicas y la variación en la coloración de la porcelana feldespática con adición de agentes reforzantes de alúmina, circonita y su mezcla en 0.5 y 2.5%.

Mediante el método de sonicación se obtuvo una mezcla homogénea con variación en la translucidez de las nuevas formulaciones respecto a la porcelana comercial VITA-VM9 una vez sinterizadas las muestras de material. Si bien tiende a disminuir la estética del material, los bajos porcentajes adicionados de agente reforzante de alúmina y mezcla se consideran clínicamente aceptables. Aparentemente en las muestras que contenían adición de circonita no se proporcionaron cambios evidentes en la fase tetragonal. Por otro lado, en las muestras que contenían alúmina, no se obtuvo una aparente interacción del material adicionado con el material base en la formación de

una nueva fase (nefelina) o la presencia de la fase alúmina; se recomienda, debido al carácter amorfo del espectro obtenido, realizar DRX bajo otras condiciones o mediante otra técnica, como es la microdifracción por TEM con el fin de corroborar este efecto.

Una vez aplicado y sinterizado el recubrimiento sobre el sustrato de circonita, se observan diferentes proporciones de porosidad de acuerdo con el porcentaje y tipo de agente reforzante; por el contrario, no fue evidente la aparición de fractura interfacial o microgrietas, lo que supone que el coeficiente de expansión térmica del recubrimiento no es significativamente superior al sustrato.

Mediante el método de microindentación se estableció un aumento estadísticamente significativo en la dureza de las nuevas formulaciones, cercano a 41% y 46% en la resistencia a la fractura, el cual fue independiente del porcentaje o del tipo de agente reforzante utilizado. Estos aumentos fueron muy cercanos a los reportados en la literatura cuando adicionan 30% (aprox.) de agente reforzante.

El contacto monotónico permitió establecer la carga crítica para el primer daño crítico de fisura de anillo completo y se encontró un aumento de la respuesta al contacto con relación al aumento del porcentaje de material adicionado para las muestras que contenían circonita y mezcla, alcanzándose aumentos de 15 y 13%, respectivamente, y un aumento en un porcentaje menor (0.5%) de alúmina, cercano a 15%.

El contacto cíclico no determinó el criterio de daño de fisura de anillo completo a la carga y al número de ciclos establecidos. Sin embargo, las muestras que contenían adición de alúmina y circonita presentaron un mejor comportamiento respecto a la porcelana comercial. Además, se evidenció un crecimiento progresivo de la grieta con el número de ciclos utilizados, por lo que el mecanismo de degradación bajo fatiga estuvo presente.

Finalmente, la mejor formulación en términos de apariencia estética y respuesta mecánica se obtuvo con la adición de 0.5% de alúmina

AGRADECIMIENTOS

El autor agradece a la subvención recibida por COLCIENCIAS a través del programa “Es tiempo de volver”, al grupo de investigación de Materiales de Ingeniería de la Universidad EAFIT, al departamento de Biomateriales y Biología Oral de la Universidad de São Paulo y a todos aquellos que aportaron de una u otra manera a este trabajo.

REFERENCIAS

-
- [1] Z. R. Zhou and J. Zheng, "Tribology of dental materials: a review", *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 41, no. 11, p. 1-22, 2008.
- [2] M. John, "Evolution of dental ceramic in the twentieth century", *J. Prosthet. Dent.*, vol. 85, no. 1, pp. 61-66, 2001.
- [3] I. Sailer, N. A. Makarov, D. S. Thoma, M. Zwahlen, and B. E. Pjetursson, "All-ceramic or metal-ceramic tooth-supported fixed dental prostheses (FDPs)? A systematic review of the survival and complication rates. Part I: Single crowns (SCs)", *Dent. Mater.*, vol. 31, no. 6, pp. 603-623, 2015.
- [4] J. R. Kelly, "Ceramics in restorative and prosthetic dentistry," *Annu. Rev. Mater. Sci.*, vol. 27, no. 1, pp. 443-468, 1997.
- [5] K. J. Anusavice, "Degradability of dental ceramics", *Adv. Dent. Res.*, vol. 6, pp. 82-89, 1992.
- [6] R. A. Giordano, L. Pelletier, S. Campbell, and R. Pober, "Flexural strength of an infused ceramic, glass ceramic, and feldspathic porcelain", *J. Prosthet. Dent.*, vol. 73, no. 5, pp. 411-418, May 1995.
- [7] E. Lima, "No Resistência ao lascamento e tensões residuais superficiais de barras de Y-TZP/cerâmica de recobrimento em função do método de processamento dos materiais cerâmicos", pp. 1-80, 2017.
- [8] P. Sevilla, C. Sandino, M. Arciniegas, J. Martínez-Gomis, M. Péraire, and F. J. Gil, "Evaluating mechanical properties and degradation of YTZP dental implants", *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 30, no. 1, pp. 14-19, 2010.
- [9] T. Kosmac, C. Oblak, P. Jevnikar, N. Funduk, and L. Marion, "The effect of surface grinding and sandblasting on flexural strength and reliability of Y-TZP zirconia ceramic", *Dent. Mater.*, vol. 15, no. 6, pp. 426-33, 1999.
- [10] M. Balkenhol et al., "Bonding to zirconia ceramic: The effect of cold plasma treatment and 4-META", *Clin. Plasma Med.*, vol. 5, pp. 8-13, 2017.
- [11] F. Zhang et al, "Critical influence of alumina content on the low temperature degradation of 2-3mol% yttria-stabilized TZP for dental restorations", *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 35, no. 2, pp. 741-750, 2015.
- [12] I. Denry and J. R. Kelly, "State of the art of zirconia for dental applications", *Dent. Mater.*,

vol. 24, no. 3, pp. 299–307, 2008.

[13] M. Guazzato, M. Albakry, S. P. Ringer, and M. V. Swain, “Strength, fracture toughness and microstructure of a selection of all-ceramic materials. Part II. Zirconia-based dental ceramics”, *Dent. Mater.*, vol. 20, no. 5, pp. 449–456, 2004.

[14] A. N. Cavalcanti, R. M. Foxton, T. F. Watson, M. T. Oliveira, M. Giannini, and G. M. Marchi, “Y-TZP Ceramics: Key Concepts for Clinical Application”, *Oper. Dent.*, vol. 34, no. 3, pp. 344–351, 2009.

[15] M. Peumans, B. Van Meerbeek, P. Lambrechts, and G. Vanherle, “Porcelain veneers: a review of the literature”, *J. Dent.*, vol. 28, no. 3, pp. 163–177, 2000.

[16] X. P. Luo and L. Zhang, “Effect of veneering techniques on color and translucency of y-tzp”, *J. Prosthodont.*, vol. 19, no. 6, pp. 465–470, 2010.

[17] P. F. Cesar, H. N. Yoshimura, W. G. Miranda Júnior, and C. Y. Okada, “Correlation between fracture toughness and leucite content in dental porcelains”, *J. Dent.*, vol. 33, no. 9, pp. 721–729, 2005.

[18] S. A. Santander and F. J. Monteiro, “Ceramics for Dental Restorations – an Introduction”, *Dyna*, vol. 77, no. 163, pp. 26–36, 2010.

[19] H. Y. Yu, Z. B. Cai, P. D. Ren, M. H. Zhu, and Z. R. Zhou, “Friction and wear behavior of dental feldspathic porcelain”, *Wear*, vol. 261, no. 5, pp. 611–621, 2006.

[20] J. L. Ong, D. W. Farley, and B. K. Norling, “Quantification of leucite concentration using X-ray diffraction”, *Dent. Mater.*, vol. 16, no. 1, pp. 20–25, 2000.

[21] P. F. Cesar, F. N. Soki, H. N. Yoshimura, C. C. Gonzaga, and V. Styopkin, “Influence of leucite content on slow crack growth of dental porcelains”, *Dent. Mater.*, vol. 24, no. 8, pp. 1114–1122, 2008.

[22] I. S. Medeiros, L. A. Luz, H. N. Yoshimura, P. F. Cesar, and A. C. Hernandez, “Al₂O₃/GdAlO₃ fiber for dental porcelain reinforcement”, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, pp. 471–477, 2009.

[23] B. R. Lawn, Y. Deng, and V. P. Thompson, “Use of contact testing in the characterization and design of all-ceramic crownlike layer structures: A review”, *J. Prosthet. Dent.*, vol. 86, no. 5, pp. 495–510, 2001.

[24] M. V. Swain, “Unstable cracking (chipping) of veneering porcelain on all-ceramic dental crowns and fixed partial dentures”, *Acta Biomater.*, vol. 5, no. 5, pp. 1668–1677, 2009.

- [25] I. M. Peterson, A. Pajares, B. R. Lawn, V. P. Thompson, and E. D. Rekow, "Mechanical characterization of dental ceramics by hertzian contacts", *J. Dent. Res.*, vol. 77, no. 4, pp. 589–602, 1998.
- [26] T. Miyazaki, T. Nakamura, H. Matsumura, S. Ban, and T. Kobayashi, "Current status of zirconia restoration", *Journal of Prosthodontic Research*, vol 57, pp. 236-261, 2013.
- [27] M. J. Tholey, M. V. Swain, and N. Thiel, "SEM observations of porcelain Y-TZP interface", *Dent. Mater.*, vol. 25, no. 7, pp. 857–862, 2009.
- [28] J.-H. Kim, J.-W. Kim, M. N. Janal, and Y. Zhang, "Damage maps of Veneered Zirconia under Simulated Mastication", *J Dent Res*, vol. 87, no. 12, pp. 1127–1132, 2008.
- [29] P. C. Guess, W. Att, and J. R. Strub, "Zirconia in Fixed Implant Prosthodontics", *Clin. Implant Dent. Relat. Res.*, vol. 14, no. 5, pp. 633–645, 2012.
- [30] S. S. Scherrer, J. B. Quinn, G. D. Quinn, and H. W. A. Wiskott, "Fractographic ceramic failure analysis using the replica technique", *Dent. Mater.*, vol. 23, no. 11, pp. 1397–1404, 2007.
- [31] B. R. Lawn, "Indentation of Ceramics with Spheres: A Century after Hertz", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 81, pp. 1977–1994, 1998.
- [32] E. D. Rekow, M. Harsono, M. Janal, V. P. Thompson, and G. Zhang, "Factorial analysis of variables influencing stress in all-ceramic crowns", *Dent. Mater.*, vol. 22, no. 2, pp. 125–132, 2006.
- [33] J. R. Kelly, "Clinically relevant approach to failure testing of all-ceramic restorations", *J. Prosthet. Dent.*, vol. 81, no. 6, pp. 652–661, 1999.
- [34] X. Huang, X. Zheng, G. Zhao, B. Zhong, X. Zhang, and G. Wen, "Microstructure and mechanical properties of zirconia-toughened lithium disilicate glass-ceramic composites", *Mater. Chem. Phys.*, vol. 143, no. 2, pp. 845–852, 2014.
- [35] M. Kang et al., "Synthesis and properties of dental zirconia-leucite composites", *Bull. Mater. Sci.*, vol. 33, no. 6, pp. 713–717, 2010.
- [36] V. Frith, R. O. Heckroodt, and K. H. Schueller, "Mechanical Properties of Zircon-Feldspar Porcelains", *CFI Ceramic Forum International*, vol. 64, no. 10. pp. 379–383, 1987.
- [37] R. L. P. Santos, F. S. Silva, R. M. Nascimento, F. V. Motta, J. C. M. Souza, and B. Henriques, "On the mechanical properties and microstructure of zirconia-reinforced feldspar-based porcelain", *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 12, pp. 14214–14221, 2016.
- [38] A. O. Rueda Arango, "Evaluación del daño por contacto en porcelana feldespática sobre

circona dental”, pp. 1–210, 2013.

[39] K. Masayuki, I. Kunio, and K. Norihiko, “Effects of Zirconia Addition on Fracture Toughness and Bending Strength”, *Dent. Mater.*, vol. 9, no. 2, pp. 181–192, 1990.

[40] E. Verné, R. Defilippi, G. Carl, C. Vitale Brovarone, and P. Appendino, “Viscous flow sintering of bioactive glass-ceramic composites toughened by zirconia particles”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 23, no. 5, pp. 675–683, 2003.

[41] V. Asopa, S. Suresh, M. Khandelwal, V. Sharma, S. S. Asopa, and L. S. Kaira, “A comparative evaluation of properties of zirconia reinforced high impact acrylic resin with that of high impact acrylic resin”, *Saudi J. Dent. Res.*, vol. 6, no. 2, pp. 146–151, 2015.

[42] R. Tokunaga, H. Takahashi, N. Iwasaki, M. Kobayashi, K. Tonami, and N. Kurosaki, “Effect of polymorphism of SiO₂ addition on mechanical properties of Feldspathic porcelains”, *Dent. Mater. J.*, vol. 27, no. 3, pp. 347–55, 2008.

[43] F. Martínez Rus, G. Pradés Ramiro, M. J. Suárez García, and B. Rivera Gómez, “Cerámicas dentales: clasificación y criterios de selección,” *Rcoe*, vol. 12, pp. 253–263, 2007.

[44] M. Ángeles, J. Miguel, I. Ramón, and M. Sonsoles, “Características generales y propiedades de las cerámicas sin metal”, *Rcoe*, vol. 8, no. 5, pp. 525–546, 2003.

[45] R. Harada, N. Sugiyama, and I. Hideki, “Al₂O₃- Strengthened feldspathic porcelain Bodies: Effects of the Amount and particle size of alumina”, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, vol. 17, no. 1, pp. 88–98, 1996.

[46] P. H. Kumar, V. K. Singh, P. Kumar, G. Yadav, and R. K. Chaturvedi, “Effect of Al₂O₃ on leucite based bioactive glass ceramic composite for dental veneering”, *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 2, pp. 3591–3597, 2016.

[47] P. C. Guess, A. Kuliš, S. Witkowski, M. Wolkewitz, Y. Zhang, and J. R. Strub, “Shear bond strengths between different zirconia cores and veneering ceramics and their susceptibility to thermocycling”, *Dent. Mater.*, vol. 24, no. 11, pp. 1556–1567, 2008.

[48] M. Hasan Nia et al, “Stabilizing and dispersing methods of TiO₂ nanoparticles in biological studies”, *J. Paramed. Sci. Spring*, vol. 6, no. 2, pp. 2008–4978, 2015.

[49] “Comunicación precisa de los colores”, 2003. [Online]. Available: <http://www2.konicaminolta.eu/eu/Measuring/pcc/es/part4/01.html>.

[50] W. C. Oliver and G. M. Pharr, “Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology”, *J. Mater.*

Res, vol. 19, no. 1, pp. 3–20, 2004.

[51] W. Conshohocken, “Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics”, Test, pp. 1–10, 2003.

[52] R. Morena, P. E. Lockwood, and C. W. Fairhurst, “Toughening of dental porcelain by tetragonal ZrO₂ additions”, Dent. Mater, vol. 2, no. 2, pp. 58–62, Apr. 1986.

[53] N. Cuadrado, E. Jimenez-Piqué, and M. A. , D. Casellas, “Estudio de la morfología de grietas generadas por nanoindentación y su efecto en el cálculo de la tenacidad de fractura”, vol. 1, pp. 353–358, 2011.

[54] A. O. Rueda, J. Seuba, M. Anglada, and E. Jiménez-Piqué, “Tomography of indentation cracks in feldspathic dental porcelain on zirconia”, Dent. Mater, vol. 29, no. 3, pp. 348–356, 2013.

[55] K. Niihara, R. Morena, and D. P. . Hasselman, “Evaluation of K_{Ic} of Brittle Solids By the Indentation Method With Low Crack To Indent Ratios,” J. Mater. Sci. Lett., vol. 1, pp. 13–16, 1982.

[56] C. Rivera, D. Arola, and A. Ossa, “Indentation damage and crack repair in human enamel”, J. Mech. Behav. Biomed. Mater, vol. 21, pp. 178–184, 2013.

[57] B. R. Lawn, “Ceramic-based layer structures for biomechanical applications”, Mater. Sci., vol. 6, pp. 229–235, 2002.

[58] R. Hauch and R. D. E. Castro, “Estudo da influência de aditivos na transformação de fase gama-alfa da alumina transformação de fase gama-alfa da alumina”, pp. 1-109, 2005.

[59] J. Chavat, “Propiedades mecánicas de porcelana feldespática reforzada con segundas fases cerámicas”, pp. 1-82, 2012.

[60] M. Borba et al., “Effect of the microstructure on the lifetime of dental ceramics”, Dent. Mater, vol. 27, pp. 710–721, 2011.

[61] P. Benetti, A. Della Bona, and J. R. Kelly, “Evaluation of thermal compatibility between core and veneer dental ceramics using shear bond strength test and contact angle measurement”, Dent. Mater, vol. 26, no. 8, pp. 743–750, 2010.

[62] N. Abril Díaz et al., “Espectrofometría: Espectros de absorción y cuantificación colorimétrica de biomoléculas”, pp. 1-10, 2010.

[63] K. Haas, G. Azhar, D. J. Wood, K. Moharamzadeh, and R. Van Noort, “The effects of different opacifiers on the translucency of experimental dental composite resins”, Dent. Mater, vol. 33, no. 8, pp. 310–316, 2017.

- [64] U. Bulent, U. Aslihan, S. Volkan, E. Kursat and E. Ertugrul, "The Effect of Ceramic Thickness and number of firings on the color of ceramic Systems: An in Vitro study", *J. Prosth. Dent*, vol. 14, no. January, pp. 86–92, 2007.
- [65] I. Sarikaya and A. U. Güler, "Effects of different surface treatments on the color stability of various dental porcelains", *J. Dent. Sci*, vol. 1, pp. 65–71, 2011.
- [66] A. O. Rueda, M. Anglada, and E. Jimenez-Pique, "Contact fatigue of veneer feldspathic porcelain on dental zirconia", *Dent. Mater*, vol. 31, pp. 217–224, 2015.
- [67] Y. Zhang, I. Sailer, and B. R. Lawn, "Fatigue of dental ceramics", *J. Dent*, vol. 41, pp. 1135–1147, 2013.
- [68] A. Evans and E. Fuller, "Crack propagation in ceramic materials under cyclic loading conditions", *Metall. Trans*, vol. 5, no. 1, pp. 27–33, 1974.