

C.N.E.A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
NO 2	ARO 1985

CNEA-NT 8/85

00.95.22

REPUBLICA ARGENTINA
COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
Dependiente de la Presidencia de la Nación
GERENCIA DE DESARROLLO

ESTUDIO MINERALOGICO DE PORCELANAS DENTALES
MEDIANTE DIFRACTOMETRIA DE RAYOS X

Marta M. BARREIRO*, Omar RIESGO** y Eduardo E. VICENTE***

* Colegio de Odontólogos de la Prov. de Buenos Aires (Distrito IV)

** Facultad de Odontología, U.B.A.

*** CNEA - Departamento de Materiales

Buenos Aires

1985

RESUMEN

El objetivo de este trabajo fue identificar los compuestos cristalinos presentes en diversas porcelanas dentales para prótesis ceramo-metálicas de uso comercial. Se analizaron cuatro muestras de porcelana opaca, dos de dentina y dos de esmalte de distinta procedencia (en forma de polvos), mediante difracción de rayos X. Se efectuaron, además, análisis espectrográficos en las muestras para obtener información complementaria.

Los principales resultados obtenidos son los siguientes: El constituyente común de todas las porcelanas estudiadas es la leucita tetragonal o leucita inferior ($\text{Si}_2\text{O}_6\text{AlK}$). Las porcelanas opacas contienen además, diferentes opacificantes, tales como casiterita (SnO_2), baddeleyita (ZrO_2) o rutilo (TiO_2), según las marcas. Las dentinas poseen una fase vítrea y cristales de leucita, casiterita y, en una de las muestras, cuarzo inferior (SiO_2). Los esmaltes contienen una fase amorfa y cristales de leucita.

ABSTRACT

The aim of this work was to identify the crystalline compounds of several commercial dental porcelains. Four samples of opaque porcelain, two of dentine body and two of enamel porcelain of different procedence have been analyzed by X-ray diffraction. Spectroscopy analysis was used as an auxiliary technique. The most important results are: The base constituent of the opaque porcelain is tetragonal leucite ($\text{Si}_2\text{O}_6\text{AlK}$). The opacifings agents found in the samples from different manufactures were: cassiterite (SnO_2), baddeleyite (ZrO_2) or rutile (TiO_2). The dentine body comprises an amorphous (glassy) phase and two cristalline phases: tetragonal leucite and cassiterite (SnO_2). The enamel porcelain has a glassy phase and tetragonal leucite crystals.

I. INTRODUCCION

La porcelana dental (1-5) es el material cerámico más antiguo que ha sido utilizado en el campo biológico. Después de finalizar la Segunda Guerra Mundial los dientes cerámicos producidos hasta entonces fueron casi completamente reemplazados por los de plástico (metacrilatos polimerizados) debido a su menor costo y facilidad de manipuleo. Sin embargo, estos materiales no han podido superar la apariencia estética, durabilidad e inalterabilidad en el medio bucal que ofrecen los cerámicos. Una excelente revisión del estado actual del conocimiento en el campo de la porcelana dental fue efectuada por Hahn (1).

Las materias primas fundamentales con las cuales se confecta la porcelana dental son: 70-90% de feldespato potásico ($6 \text{ SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O}$), 10-30% de cuarzo (SiO_2) y 0-5% de caolín deshidratado o metacaolín ($2 \text{ SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$). Todos estos componentes son triturados, mezclados, cocinados a $1.200-1.400^\circ\text{C}$ (fritado) y por último finamente pulverizados. Durante el fritado y su posterior enfriamiento se producen una serie de transformaciones químicas que modifican la composición mineralógica original. Esta composición típica puede ubicarse en el sistema triaxial feldespato-cuarzo-caolín (fig.1), donde se aprecia que la composición química de la porcelana dental es muy diferente de las porcelanas convencionales, que son más ricas en caolín y cuarzo. La diferencia no es sólo cuantitativa sino también cualitativa, ya que el alto contenido de feldespato potásico con-

duce a la formación de leucita ($4\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O}$) como fase primaria en la porcelana dental, mientras que en las porcelanas convencionales es la mullita ($2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$) la fase primaria. Por ello es más apropiada la expresión "dientes de feldespato" que "dientes de porcelana", ya que no son porcelanas en el sentido habitual del término (1).

El producto obtenido luego de la cocción de los constituyentes fundamentales es un material compuesto vidrio-cerámico o vidrio parcialmente cristalizado que puede ser asignado al sistema pseudoternario $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ (6,7) (fig.2). Este material satisface los requerimientos de resistencia mecánica y estabilidad química en el medio bucal. Para lograr un aspecto estético similar al del diente natural se incorporan además, pigmentos y opacificantes. Oxidos (SnO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , CeO_2 , Al_2O_3), zircón (SiO_4Zr) o mullita sintética ($2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$) finamente pulverizados, suelen ser agregados en cantidades menores al 5%. Finalmente pueden adicionarse compuestos de tierras raras como agentes fluorescentes (1).

La porcelana para prótesis ceramo-metálicas se expende comercialmente en tres variedades: opaca, dentina y esmalte. La preparación de la prótesis se efectúa mediante sucesivas cocciones ($900\text{-}1.000^\circ\text{C}$) de los diferentes tipos de porcelana sobre una estrutura metálica. La porcelana opaca enmascara el color del metal y es responsable de la unión metal-porcelana, la dentina participa en el color y, finalmente, el esmalte le otorga brillo adecuado.

Composiciones químicas de diferentes tipos de porcelanas dentales han sido publicadas con anterioridad (1-3,5). Sin embargo esta información es insuficiente si no se completa con la composición mineralógica o cristalográfica, es decir, con el tipo de fases cristalinas y/o amorfas presentes en el material.

En efecto, las propiedades fundamentales de la porcelana (dureza, color, translucidez, coeficiente de dilatación térmica, módulo de rotura, temperatura de ablandamiento, estabilidad química en el medio bucal, etc) dependen de la naturaleza de los cristales presentes y de la proporción fase cristalina-fase amorfa. Tanto la composición química como la mineralógica normalmente no son suministradas por los fabricantes.

Mediante difracción de rayos X es posible identificar los compuestos cristalinos y detectar la presencia de vidrio en una muestra. Un antecedente de este tipo de estudios, llevado a cabo exclusivamente en porcelanas opacas, fue efectuado por Poggioli y Tuleff (8). En el presente trabajo se emplea la misma técnica para el análisis mineralógico de diversas porcelanas dentales comerciales para prótesis ceramo-metálicas.

II. MATERIALES Y METODOS

Se estudiaron ocho muestras de porcelana dental de diferentes marcas en su presentación comercial (en forma de polvos):

cuatro de porcelana opaca (Biobond, Ceramco, Microbond y Vita), dos de dentina (Ceramco y Biobond) y dos de esmalte (Ceramco y Biobond). A fin de facilitar la identificación de los compuestos en las distintas muestras, se efectuó un análisis espectrográfico a cada una de ellas, donde se determinó semi-cuantitativamente los elementos químicos presentes.

Dado que los polvos eran lo suficientemente finos ($<40\mu$) no fue necesaria una molienda previa al análisis difractométrico. Las muestras se colocaron en un portamuestras de $20 \times 10 \times 1,5$ mm. Se utilizó un difractómetro marca Philips con anticátodo de cobre (longitud de onda λ de la línea $K_{\alpha} = 1,542 \text{ \AA}$) y un filtro de níquel, empleando una velocidad de barrido de $1^{\circ}/\text{min.}$, obteniéndose los correspondientes difractogramas (intensidad del rayo difractado en función del ángulo de incidencia), para cada probeta. Una breve descripción de la técnica puede hallarse en el apéndice del presente trabajo.

III. RESULTADOS

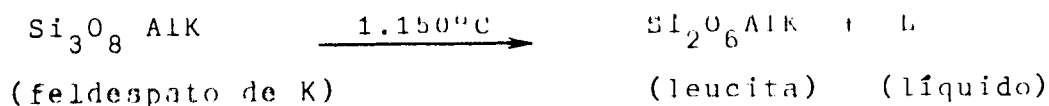
En la tabla I se muestra los resultados obtenidos en el análisis espectrográfico donde se aprecia que los elementos químicos fundamentales (con contenidos superiores al 3% en peso) son: Si, Al, K, Na para todos los tipos y marcas de porcelanas y Sn, Zr y/o Ti en las porcelanas opacas.

Las figuras 3-6 muestran los difractogramas obtenidos en las cuatro muestras de porcelana opaca; la figura 7 el de una muestra de dentina (Biobond) y la figura 8 el de una muestra de esmalte (Ceramco). Un resumen de los compuestos obtenidos se presenta en la tabla II, ordenados según la intensidad decreciente del pico principal de cada compuesto. Puede observarse que el constituyente común de todas las porcelanas analizadas es la leucita tetragonal o leucita inferior. Las porcelanas opacas se diferencian entre sí por los opacificantes agregados a cada una de ellas: óxido de estaño o casiterita (SnO_2) en Biobond y Ceramco; óxido de circonio o circonia tetragonal o badeleyita (ZrO_2) en Microbond, y óxido de titanio o rutilo (TiO_2) en Vita. En el opaco Biobond se encontraron algunos picos del espectro del óxido de titanio o anatasa (TiO_2), pero la confirmación de la existencia de este compuesto requiere mayor soporte experimental. Las muestras de dentina dieron difractogramas muy parecidos entre sí, apreciándose además de las fases cristalinas (leucita inferior y casiterita), un "halo" característico de la presencia de una fase vítrea o amorfa (estructura desordenada, no cristalina). En la dentina Biobond algunos picos fueron identificados como pertenecientes al cuarzo inferior (SiO_2). En las muestras de esmalte se encontró una apreciable cantidad de vidrio con cristales de leucita inferior. No se detectó la presencia de fase vítrea en las porcelanas opacas con la técnica empleada.

IV. DISCUSION

Los resultados del análisis espectrográfico muestran dos hechos remarcables: el contenido de hierro (impureza normalmente presente en los feldespatos en forma de Fe_2O_3) es bajo, lo cual implica que sólo feldespatos de alta calidad han sido empleados en la manufactura de las porcelanas dentales analizadas. De acuerdo con Hahn (1) esta impureza es sumamente perjudicial dado que modifica apreciablemente el color. Por otra parte, estas porcelanas prácticamente no contienen boro, por lo tanto la fase vítrea de las mismas no es un borosilicato y el borax (B_2O_3) no ha sido utilizado en su formulación, como se menciona en algunos trabajos (1-5). Las restantes impurezas (sodio, calcio) forman parte de los feldespatos naturales (9,10).

El origen de la fase vítrea en las porcelanas tiene la siguiente explicación: cuando se calienta feldespato potásico puro por encima de 1.150°C tiene lugar la transformación peritética (incongruente):



Esta reacción puede apreciarse en el diagrama de fases pseudo-binario leucita-sílice ($\text{Si}_2\text{O}_6 \text{ AlK}-\text{SiO}_2$) (fig. 9). La característica fundamental de las transformaciones peritéticas es que sólo mediante enfriamientos extremadamente lentos se produce la reacu

ción inversa. Tratamientos térmicos prolongados (meses o años) a temperaturas ligeramente inferiores a la isoterma peritética (1150°C) pueden favorecer la cristalización del feldespato de potasio. En condiciones normales de enfriamiento se obtiene, en forma metaestable, las fases de equilibrio correspondientes a las temperaturas del proceso de fritado ($1200-1400^{\circ}\text{C}$), esto es: aproximadamente 50% de cristales de leucita y 50% de un líquido altamente viscoso que a temperatura ambiente adquiere las características de un sólido no cristalino, es decir, un vidrio. El agregado de cuarzo al feldespato potásico aumenta la proporción de la fase vítrea y, si el contenido total de SiO_2 llega al 40% se obtiene 100% de vidrio.

La disolución del cuarzo en el feldespato fundido es muy difícil. Si ésta no se ha completado, pueden aparecer cristales de cuarzo en la matriz vítrea rodeados por una zona rica en sílice, llamada "anillo de disolución" (9). La transformación de fase cuarzo $\beta \rightarrow$ cuarzo α , con su correspondiente contracción brusca cuando se enfría por debajo de 573°C , produce generalmente microfrazuras en la matriz, que empobrecen las propiedades mecánicas de la porcelana (1). Por lo apuntado, es conveniente la completa disolución del cuarzo. Altas temperaturas de fritado o pequeño tamaño de partícula aceleran el proceso. Sin embargo, la temperatura de fritado no debería exceder los 1400°C ya que ello provoca la volatilización de los óxidos alcalinos, fundamentalmente el K_2O (10). Una de las dentinas mostró la presencia de cuarzo; esto se atribuye a defectos de manufactura.

Otro resultado de interés es la inexistencia de mullita en las muestras; ello significa que ni caolín ni mullita sintética formaron parte en las formulaciones de las porcelanas analizadas.

La ausencia de vidrio en los opacos indica que el agregado de los óxidos de Sn, Ti y Zr tiene el doble efecto de opacificar y cristalizar.

Otros autores (11-12) estudiaron la acción catalítica de diversos óxidos para promover la nucleación heterogénea de la fase vítrea en porcelanas con alto contenido de leucita, concluyendo que los óxidos de Ti y Zr actúan como poderosos agentes cristalizadores o mineralizadores.

V. CONCLUSIONES

Se ha efectuado, mediante la técnica de difracción de rayos X, un análisis mineralógico (cualitativo) de ocho muestras de porcelana dental de uso comercial, para prótesis ceramo-metálicas.

El constituyente común a todas las porcelanas analizadas es la leucita tetragonal o inferior ($\text{Si}_2\text{O}_6\text{AlK}$). Los opacos presentan diferentes opacificantes tales como casiterita (SnO_2), badeleyita (ZrO_2) o rutilo (TiO_2), según las marcas. Las dentinas

están formadas por una fase vítrea y cristales de leucita, casi-terita y en una de las muestras cuarzo inferior (SiO_2) Los esmaltes contienen una fase amorfa y cristales de leucita tetragonal.

AGRADECIMIENTOS

Los autores del presente trabajo desean expresar su agradecimiento al Dr. Emilio A.L. Douce (Departamento de Química, CNEA) y al Lic. Jorge D. Hermida (Departamento de Materiales, CNEA) por los análisis espectrográficos y difractométricos de las muestras; así también como a la Srta. Gloria M. Fernández (Departamento de Materiales, CNEA) por el mecanografiado del texto.

APENDICE

La difracción de rayos X (13-14) es una técnica de análisis que permite identificar cualitativamente los compuestos cristalinos presentes en una muestra. Esta técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X monocromático (radiación filtrada) sobre un agregado policristalino de cara plana (probeta a analizar), midiendo el ángulo y la intensidad del haz difractado. Al rotar la muestra a una velocidad angular constante (velocidad de barrido), se obtiene un diagrama de difracción o difractograma donde se registra la intensidad del haz difractado en función del ángulo de difracción (fig. A.1). De toda la radiación X que incide sobre la muestra, la mayor parte es absorbida por la misma, excepto aquella que difracta para determinados ángulos de incidencia. Para que se produzca la difracción es necesario que se cumpla la ley de Bragg (fig.A.2):

$$\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta$$

donde:

λ : longitud de onda del haz de rayos X incidente.

θ : ángulo del haz difractado.

d_{hkl} : distancia interplanar de la familia de planos cristalinos de índices de Miller (hkl).

La identificación de los compuestos presentes en la muestra se realiza aplicando la ley de Bragg. Conocida la longitud de onda λ utilizada en el ensayo, se mide el ángulo de difracción

θ ; con estos datos es posible calcular las distancias entre los planos cristalinos d_{hkl} de la muestra analizada. Los valores obtenidos se confrontan con valores tabulados en manuales de muestras patrones (15), ya que cada sustancia presenta un diagrama característico en el que cada pico corresponde a una distancia entre planos cristalinos. Hasta el presente, existen aproximadamente 40.000 minerales y compuestos inorgánicos tabulados; en consecuencia, es necesario disponer de alguna información adicional (elementos químicos mayoritarios, etc.) que permita agilizar la identificación de las fases cristalinas en la muestra incógnita. Para determinar con precisión la presencía de una fase cristalina, es preciso que su proporción sea superior al 3% en volumen. Cuando se trata de una muestra totalmente amorfa (vidrio) se obtiene un diagrama continuo ("halo") carente de líneas de difracción.

REFERENCIAS

- 1) Hahn, Ch.: "Dental Porcelain", Ceramic Monograph 2.10, Handbook of Ceramics, Verlag Schmid ed. Freiburg, 1981, pp.1-10.
- 2) Phillips, R.: "La Ciencia de los Materiales Dentales de Skinner", 1a. Ed., Editorial Interamericana, México, 1976, Cap. 31: "Porcelana Dental", pp.446-471.
- 3) Riesgo, O.: "Porcelanas Dentales", El Protesista Dental, N°161-162, 1977-1978.
- 4) Southan, D.E.: "Dental Porcelain", Metals Forum, 1980, Vol. 3, N°4, pp. 222-227.
- 5) William Lee, P.: "Ceramics", Chapman & Hall ed., London, 1961, cap. 7: "Dental Porcelain", pp.68-82.
- 6) Schairer, J.F. and Bowen, N.L.: "The System $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ ", Am. J. Sci., 1955, Vol. 253, N°12, pp.681-746.
- 7) Hahn, Ch and Teuchert, K.: "Importance of the Glass-Ceramic System, $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ in Dental Porcelain", Ceramic Forum International, Ber. Dt. Keram. Ges, 1980, Vol. 57, N°9-10, pp.208-214.
- 8) Poggioli, J. et Tulleff : "Utilization de la diffractometrie des rayons X pour l'etude mineralogique des porcelains opaques ceramo-metalliques", Revue Francaise d'Odonto-stomatologie, N°2, février 1970, pp. 205-222.
- 9) Kingery, W.D: "Introduction to Ceramics", John Willey & Sons, New York, 1963.
- 10) Blackwood, N.K. and Klein, L.C.: "Evaluation of Feldspar Sources for Eutectic Melts", Ceramic Bulletin, 1982, Vol. 61

Nº2, pp.231-232.

- 11) Hermansson, L. and Carlsson, R.: "On the Crystallization of the Glassy Phase in Whitewares", Trans. J. Brit. Ceram. Soc., 1978, pp. 32-35.
- 12) Rouf, M.A., Hermansson, L. and Carlsson, R.: "Cristalizacion of Glasses in the Primary Phase Field of Leucite in the $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ System", Trans. J. Brit. Ceram. Soc., 1978, Vol. 77, Nº2, pp. 36-39.
- 13) Barret, C.S.: "Estructura de los metales", Ed. Aguilar, Madrid, 1957.
- 14) Cullity, B.D.: "Elements of X-Ray Diffraction", Addison Wesley, Reading, Mass., 1969.
- 15) Alphabetical Index Inorganic Phases, International Centre for Diffraction Data ed., 1981, U.S.A.

TABLA I: Resultados del análisis espectrográfico (valores expresados según porcentajes en peso de cada elemento)

	OPACO				DENTINA			ESMALTE	
	Biobond	Ceramco	Microbond	Vita	Biobond	Ceramco	Biobond	Ceramco	
Si	>3	>3	>3	>3	>3	>3	>3	>3	1
Al	>3	>3	>3	>3	>3	>3	>3	>3	1
K	>3	>3	>3	>3	>3	>3	>3	>3	4
Na	>3	>3	>3	>3	>3	>3	>3	>3	1
Ca	1-3	1-3	1	1-3	1-3	1-3	0,3-1	3	
Fe	0,1-0,3	0,1-0,3	0,1-0,3	0,1-0,3	0,1-0,3	0,1-0,3	0,1-0,3	0,3	
Mg	0,03	0,3-1	0,003-0,01	0,1-0,03	0,03-0,1	0,3-1	0,3-1	3	
Sn	>3	>3	<0,03	<0,03	0,1-0,3	0,3	0,03-0,1	0,1-0,3	
Ti	>3	<0,03	0,1-0,3	>3	0,1-0,3	<0,03	0,1-0,3	0,01-0,03	
Zr	0,03-0,1	<0,03	>3	<0,03	0,3-1	<0,03	0,3-1	<0,03	
B	0,3-1	0,03-0,1	<0,003	1	0,3	0,01-0,03	0,3-1	0,01	

TABLA II: Resultados del análisis mediante difracción de rayos X.

Marcas	COMPUESTOS OBTENIDOS			
	1°	2°	3°	4°
Opaco Biobond	SnO_2	$\text{TiO}_2(?)$	$\text{Si}_2\text{O}_6\text{AlK}$	
Opaco Microbond	ZrO_2	$\text{Si}_2\text{O}_6\text{AlK}$		
Opaco Ceramco	SnO_2	$\text{Si}_2\text{O}_6\text{AlK}$		
Opaco Vita	TiO_2	$\text{Si}_2\text{O}_6\text{AlK}$		
Dentina Biobond	$\text{Si}_2\text{O}_6\text{AlK}$	SnO_2	$\text{SiO}_2(?)$	vidrio
Dentina Ceramco	$\text{Si}_2\text{O}_6\text{AlK}$	SnO_2	vidrio	
Esmalte Biobond	$\text{Si}_2\text{O}_6\text{AlK}$	vidrio		
Esmalte Ceramco	$\text{Si}_2\text{O}_6\text{AlK}$	vidrio		

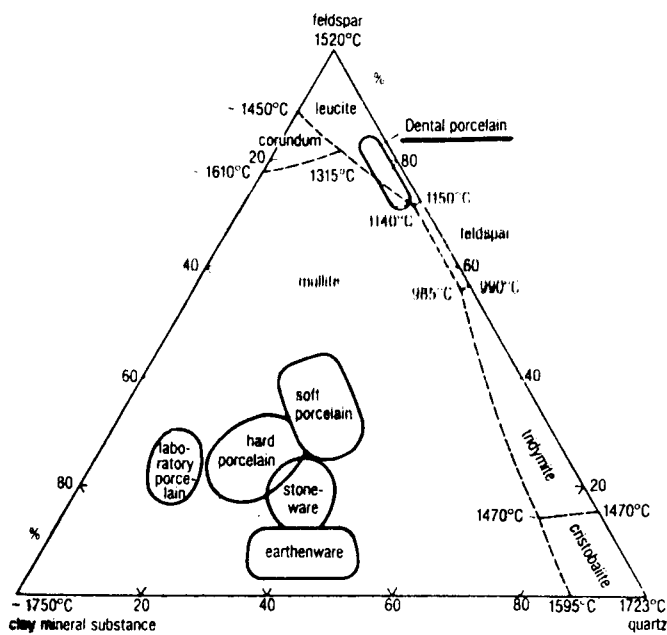


FIGURA 1:

Posición de la porcelana dental en el sistema triaxial feldspato-cuarzo-caolín (1).

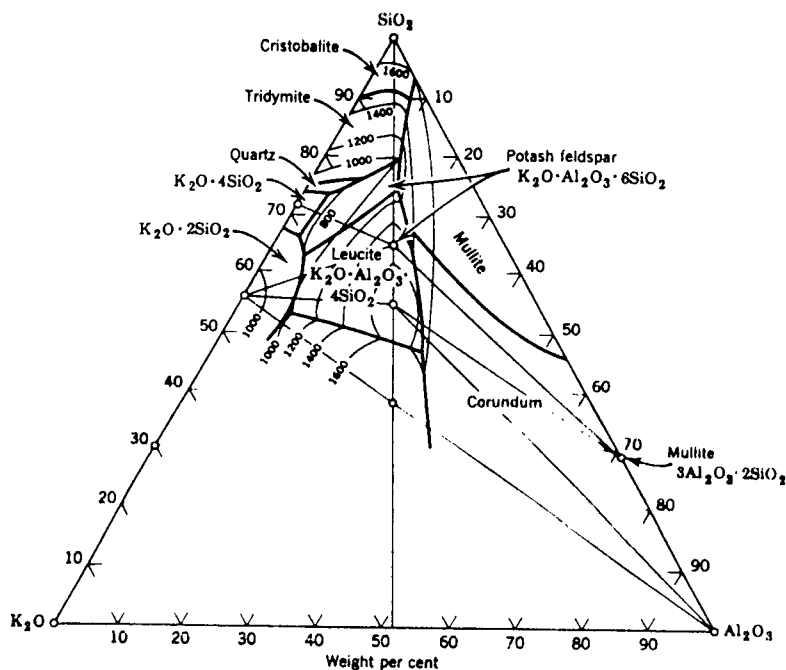


FIGURA 2:

Diagrama de equilibrio pseudoternario $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$. (6)

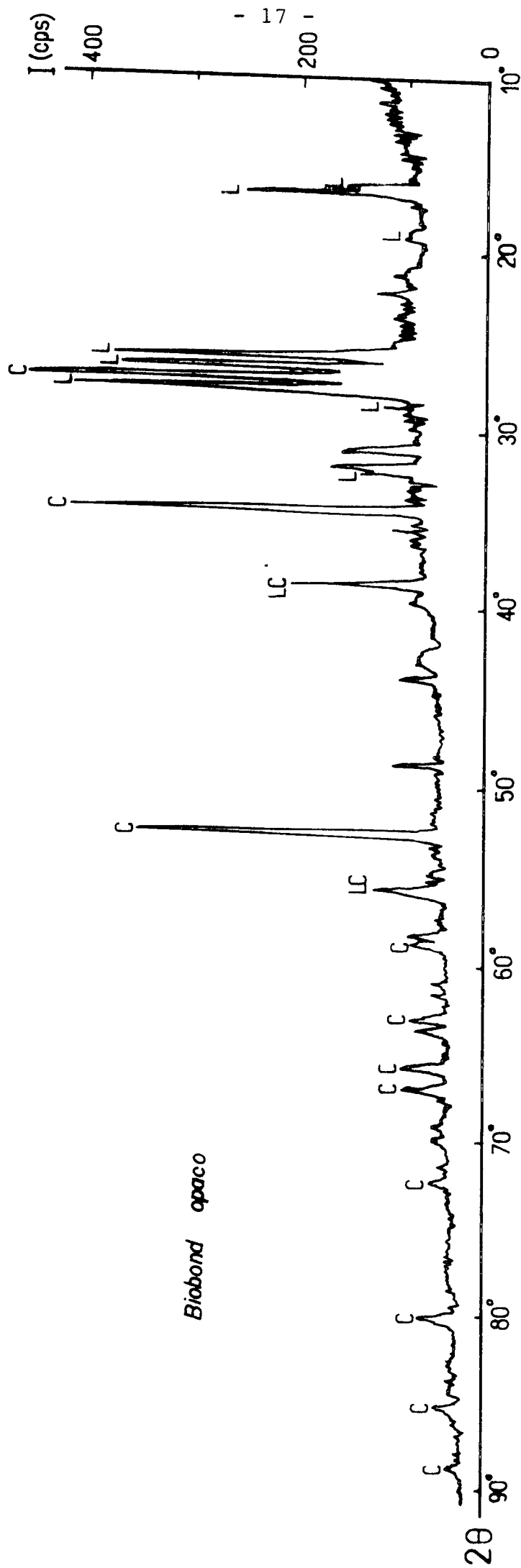


FIGURA 3: Diagrama de difracción del opaco Biobond, L: leucita inferior ($\text{Si}_2\text{O}_6\text{AlK}$), C: casiterita (SnO_2).

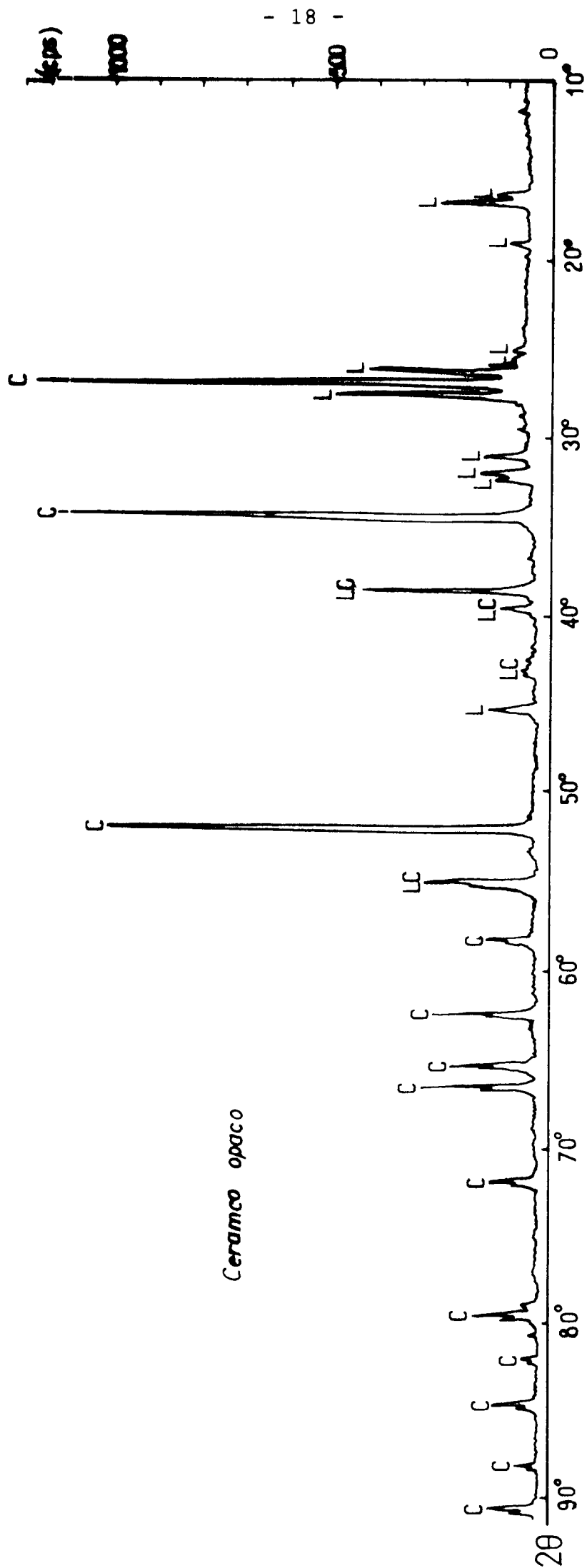


FIGURA 4: Diagrama de difracción del opaco Ce-ramco; L: leucita inferior ($\text{Si}_2\text{O}_6\text{AlK}$), C: casiterite (SnO_2).

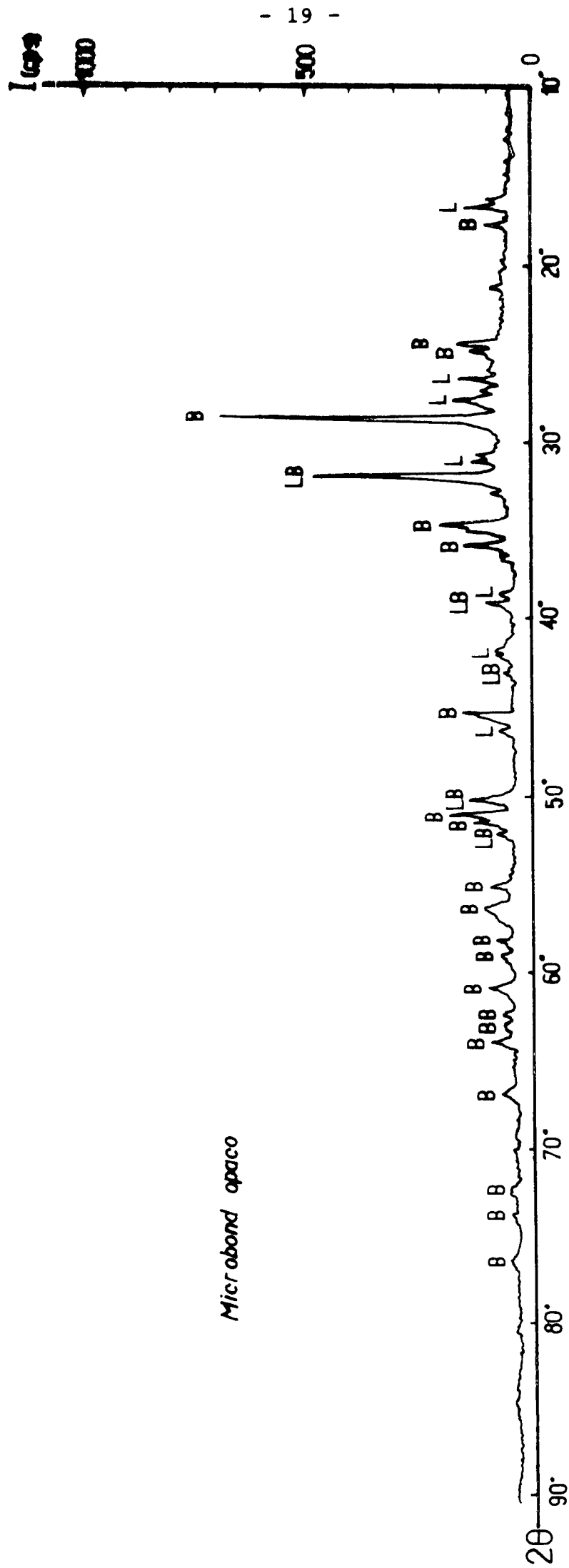


FIGURA 5: Diagrama de difracción del opaco Microbond; L: leucita inferior ($Si_2O_6^{4-}$), ALK) B: badeleyita (ZrO_2).

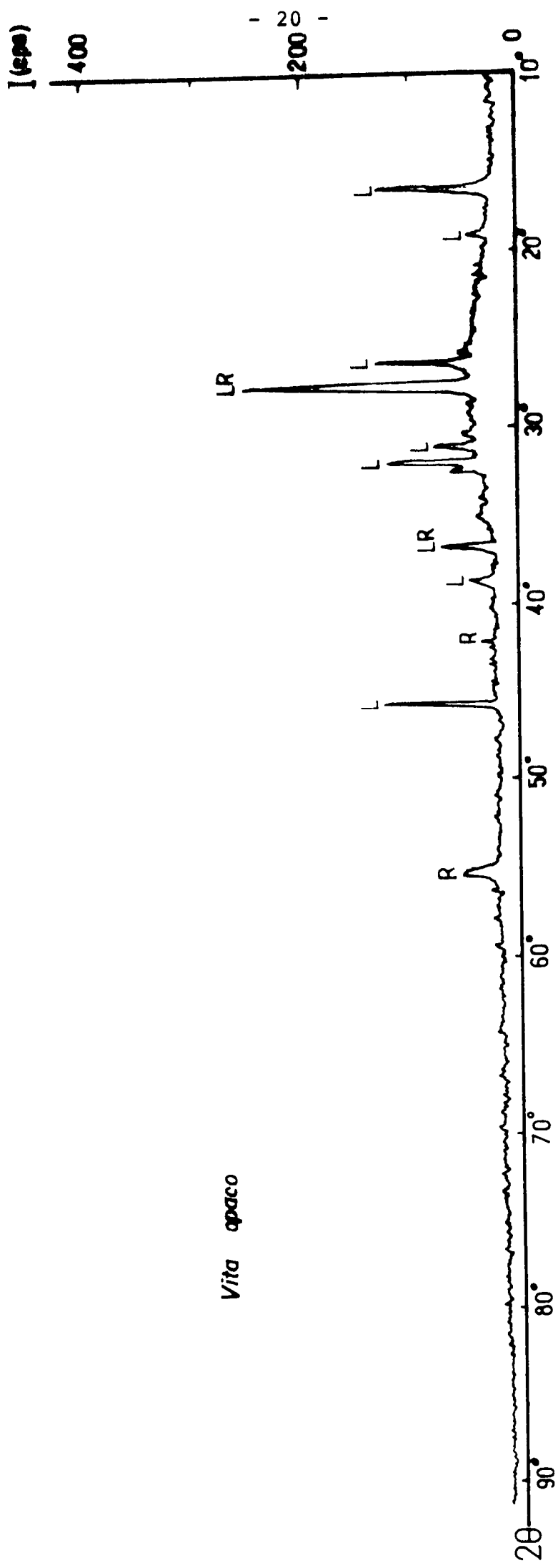


FIGURA 6: Diagrama de difracción del opaco Vita; L: leucita inferior ($\text{Si}_2\text{O}_6\text{AlK}$), R: rutilo (TiO_2).

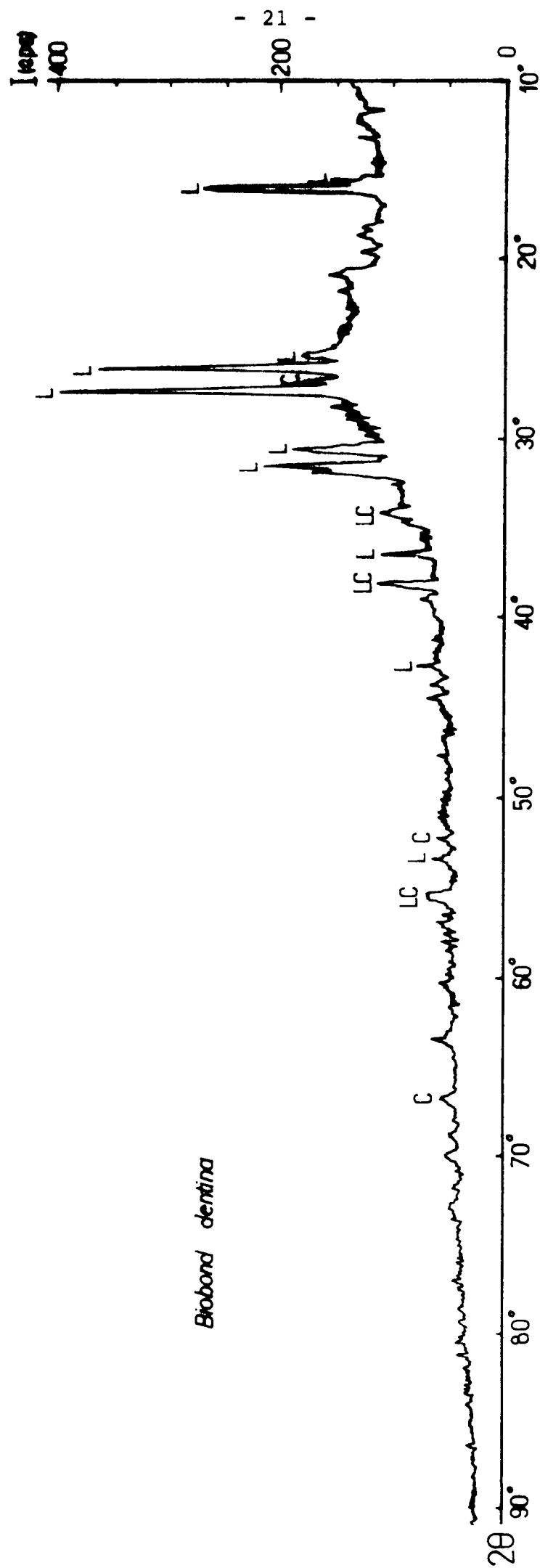


FIGURA 7: Diagrama de difracción de la dentina Biobond; L: leucita inferior ($\text{Si}_2\text{O}_6\text{AlK}$), C: casiterita (SnO_2)

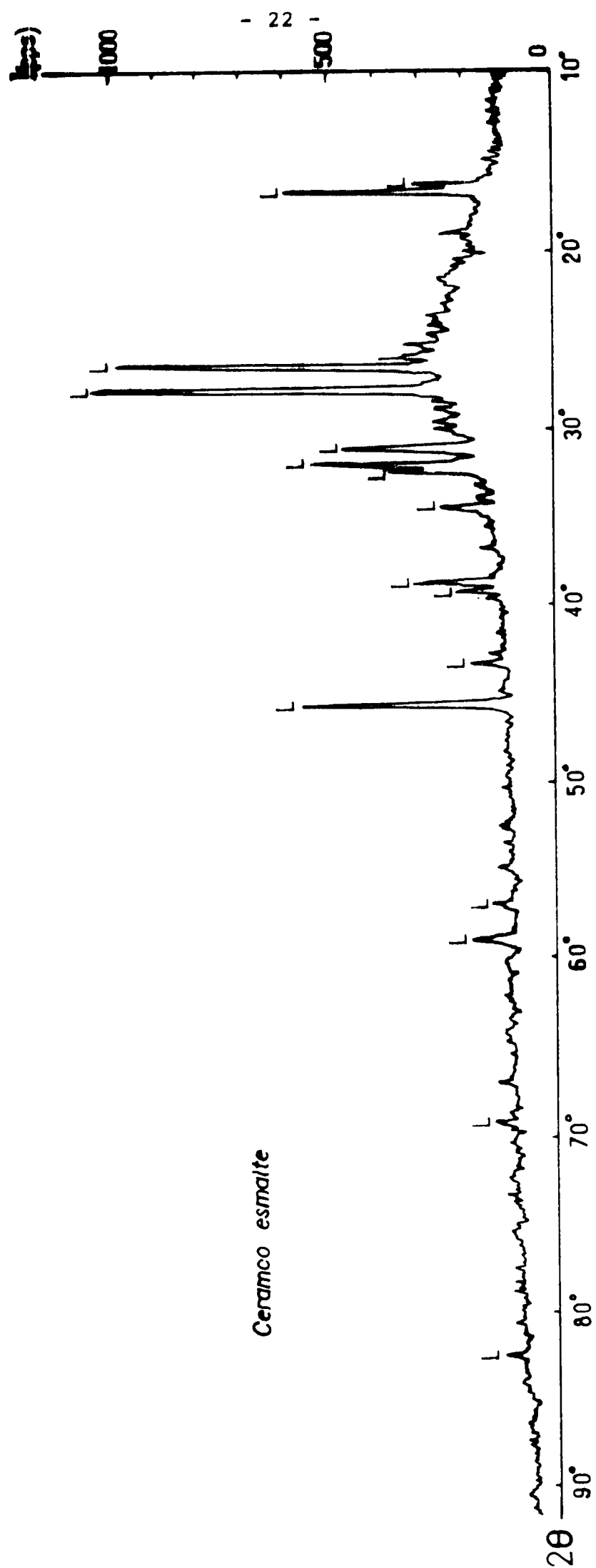


FIGURA 8; Diagrama de difracción del esmalte
Ceramco; L: leucita inferior
($\text{Si}_2\text{O}_6\text{AlK}$).

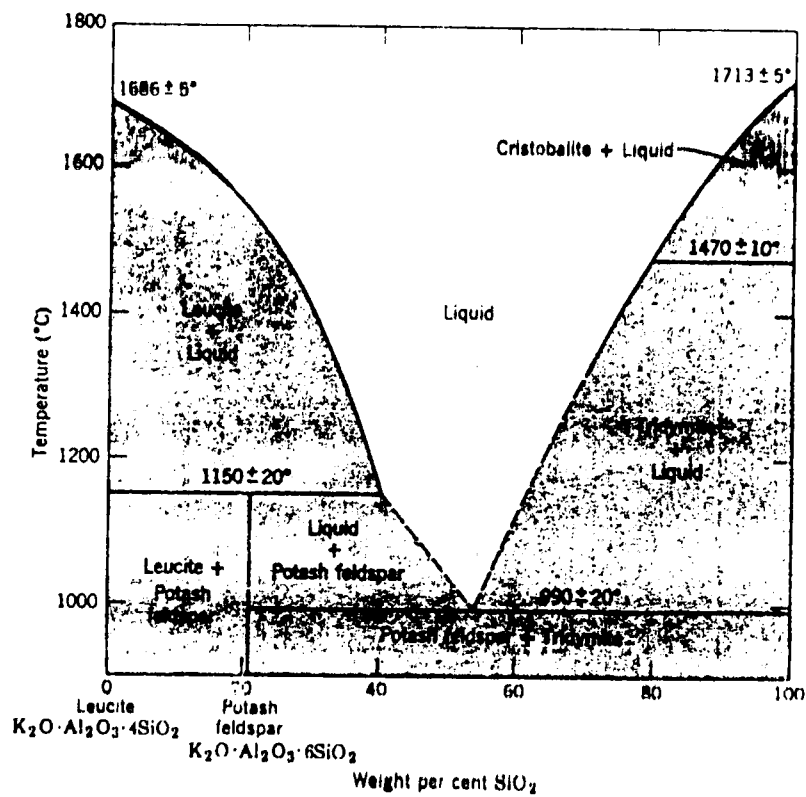


FIGURA 9: Diagrama de equilibrio pseudobinario $\text{SiO}_2 - 4\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O}$ (sílice-leucita). (6)

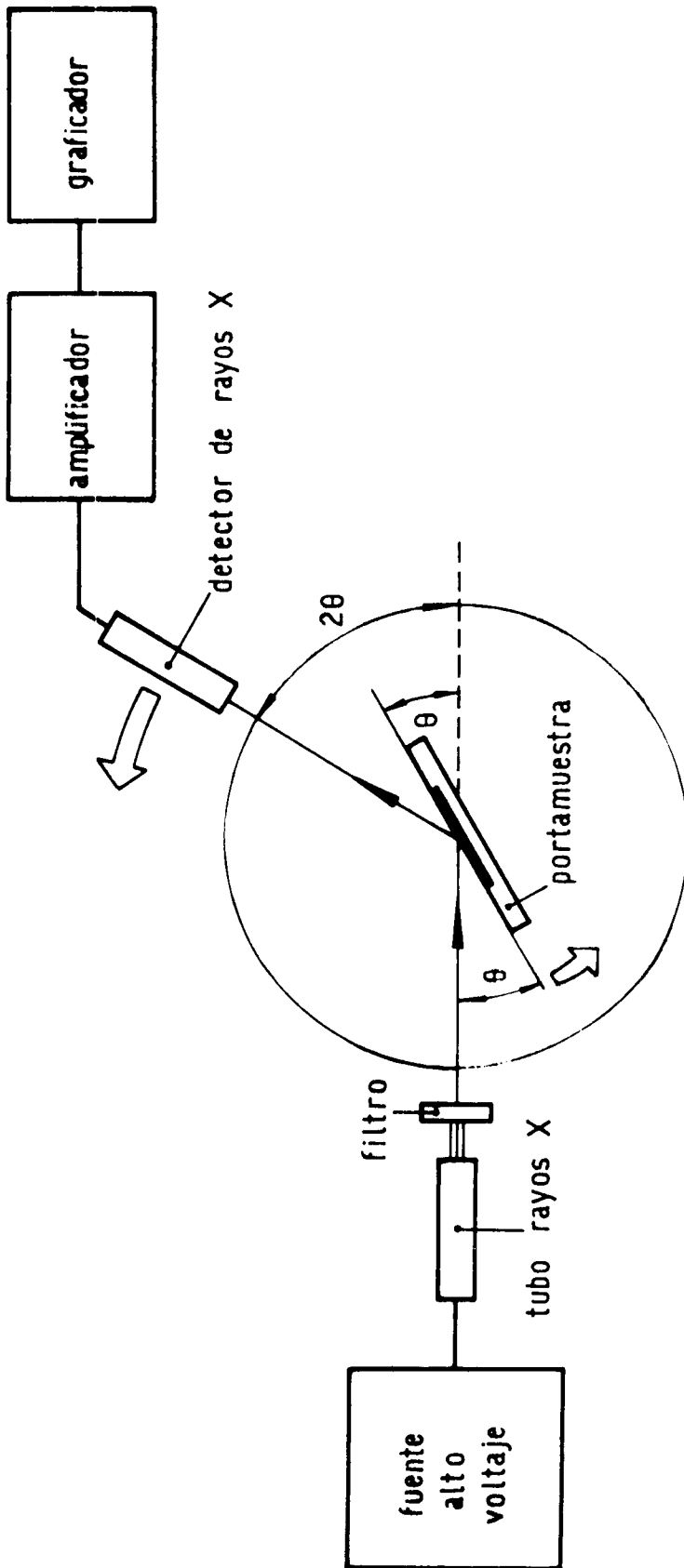
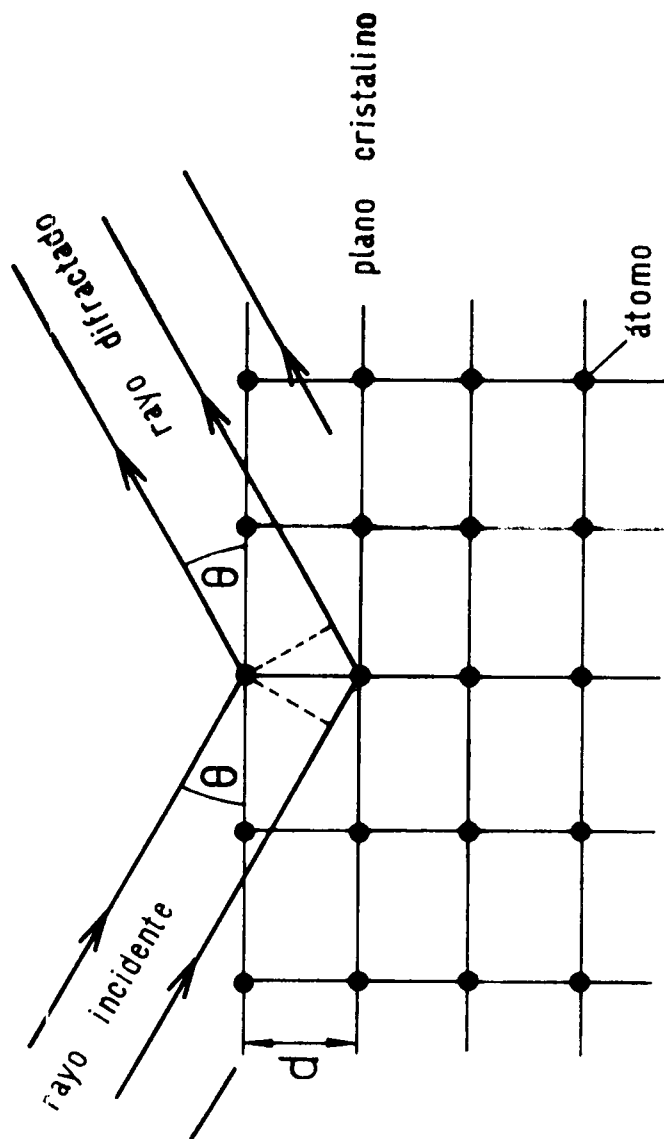


FIGURA A.2: Esquema del difractómetro de rayos X.



Ley de Bragg : $2d \cdot \sin \theta = \lambda$

FIGURA A.2: Difracción de un haz de rayos X por un cristal.