

# EVALUACIÓN DE LA INFLUENCIA DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA Y EL TIEMPO DE TRATAMIENTO TÉRMICO SOBRE LAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-MECÁNICAS DE UN COMPUESTO DE ALÚMINA SINTERIZADA INFILTRADA CON UN VIDRIO DE LANTANO

## EVALUATION OF THE INFLUENCE OF THE PARTICLE SIZE AND THE TIME OF THERMAL TREATMENT ON THE PHYSICAL-MECHANICAL CHARACTERISTICS OF A COMPOSITE OF SINTERIZED ALUMINA INFILTRATED WITH A LANTHANUM GLASS

MARIANA CASTRILLÓN

*Universidad Nacional de Colombia – Sede Medellín, mcastri@unalmed.edu.co*

CLAUDIA GARCÍA

*Universidad Nacional de Colombia – Sede Medellín, Escuela de Física, cpgarcia@unal.edu.co*

CARLOS PAUCAR

*Universidad Nacional de Colombia – Sede Medellín, Escuela de Química, cgpaucar@unal.edu.co*

Recibido para revisar 7 de Julio de 2006, aceptado 2 de febrero de 2007, versión final marzo 23 de 2007

**RESUMEN:** En el presente trabajo, se preparó un compuesto vitrocerámico a partir de infiltraciones de un vidrio de Boro Silicato de Lantano obtenido por la ruta de fusión a 1300°C sobre una matriz de  $\alpha$ -alúmina comercial sinterizada a 1200°C. Se evaluó la influencia del tamaño de partícula de la alúmina, y los tiempos de tratamiento de la matriz cerámica sobre la densificación y propiedades mecánicas del compuesto. Tanto la matriz de alúmina como el compuesto se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos X (DRX). Se determinó el efecto de la porosidad y el grado de infiltración sobre la resistencia mecánica del material, evaluada por medio de ensayos de flexión. Mediante espectroscopía se evaluaron las propiedades ópticas del compuesto. Se observó que el vidrio refuerza la matriz cerámica aumentando su resistencia hasta en un 2230%, obteniendo para el compuesto resistencias a la flexión hasta de 426Mpa. Las coordenadas cromáticas L\*, a\*, b\* medidas mostraron que el color es reproducible, y debido a sus matices no presenta inconvenientes para su uso en el área dental.

**PALABRAS CLAVE:** Alúmina, Cerámica infiltrada, Material cerámico compuesto, Vidrio de lantano

**ABSTRACT:** In this work, it was prepared a glassceramic composite infiltrating a glass of boron silicate of lanthanum obtained by melting at 1300°C on a matrix of commercial  $\alpha$ -alumina sinterized at 1200°C. It was evaluated the influence of the particle size of the alumina, the times of thermal treatment of the ceramic matrix on the densification and mechanical properties of the composite. The alumina matrix and the composite were characterized by means of scanning electronic microscopy (SEM) and diffraction of rays X (DRX). It was determined the effect of the porosity and the infiltration grade on the mechanical resistance of the material, evaluated by means of flexion test. The optic properties of the composite were evaluated by means of spectroscopy. It was observed that the glass reinforces the ceramic matrix increasing its resistance until in 2230%, obtaining for the composite flexion resistance to the until of 426Mpa. The chromatic coordinates L \*, a \*, b \* showed that the color is reproducible, and due to their shades it doesn't present inconveniences for its use in the dental area.

**KEY WORDS:** Alumina, Infiltrated ceramic, Composite ceramic material, Lanthanum

## 1. INTRODUCCIÓN

La porcelana dental debe cumplir con ciertas propiedades que permitan su utilización en el ser humano ya sea como implantes, rellenos, recubrimientos o piezas removibles. Entre estas propiedades se encuentran la estabilidad química, la alta resistencia a la fractura, la conductividad térmica, la translucidez, dureza y apariencia física que se asemeje a las de los dientes naturales. [1-6].

En la actualidad, se hacen esfuerzos para lograr restauraciones mucho más estéticas buscando que los materiales estén libres de metal para evitar los problemas causados por una débil adhesión de éste a la porcelana, problemas de translucidez, incompatibilidad en la expansión térmica entre ellos, rechazos por reacciones alérgicas, y oxidación[7].

La alternativa actual para solucionar los problemas anteriormente planteados es el uso de los compuestos vitrocerámicos [8, 9] para la fabricación de piezas dentales. En los últimos 15 años se ha venido haciendo uso de la técnica VITA In-Ceram [10-12] (cerámica de infiltración) inspirada en la clásica técnica de

colado usada en la industria cerámica. El uso de esta alternativa para las restauraciones a nivel nacional, se ha logrado a través de la importación de materiales dentales generando accesibilidad limitada y altos costos, no solamente para el laboratorio dental sino también para el paciente que los requiere

En el presente trabajo, como opción de transferencia tecnológica y sustitución de importaciones, se desea obtener materiales dentales compuestos conformados a partir de una matriz de alúmina sinterizada, infiltrada con vidrio de lantano. Se hace especial énfasis en la influencia de algunas variables fisicoquímicas tales como la temperatura, el tamaño de partícula y el tiempo de tratamiento térmico sobre la densificación y las propiedades mecánicas del compuesto.

## 2. EXPERIMENTAL

La obtención del material compuesto implica inicialmente preparar el vidrio de lantano y la matriz de alúmina presinterizada, para luego realizar la infiltración del vidrio en la matriz.

Tanto la matriz de alúmina como el compuesto se caracterizaron mediante Análisis químico (EDS), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Difracción de Rayos X (DRX), Densificación, Ensayos de flexión biaxial (Ball all Ring) y Espectrofotometría óptica.

### 2.1 Obtención del vidrio

El vidrio de Lantano, perteneciente al sistema  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ , se obtuvo mediante fusión a  $1300^\circ\text{C}$  y posterior colado en agua fría, utilizando como materias primas reactivos puros grado analítico de óxido de lantano ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ), sílice ( $\text{SiO}_2$ ), óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), óxido de cerio ( $\text{CeO}_3$ ), óxido de boro ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ), óxido de calcio ( $\text{CaO}$ ), óxido de sodio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) y óxido de potasio ( $\text{K}_2\text{O}$ ). La tabla 1 resume la composición del vidrio obtenido.

**Tabla 1.** Composición del vidrio de infiltración  
**Table 1.** Composition of the infiltration glass

Comp	(%p/p)
$\text{La}_2\text{O}_3$	40
$\text{SiO}_2$	20
$\text{B}_2\text{O}_3$	15
$\text{K}_2\text{O}$	8
$\text{Na}_2\text{O}$	8
$\text{CeO}_2$	4
$\text{CaO}$	3
$\text{TiO}_2$	2

### 2.2 Obtención de la matriz de alúmina

La matriz de alúmina se obtuvo mediante prensado uniaxial a 2000 Psi durante 30s. Se usó alcohol polivinílico (7% p/p) como aglomerante y un tensoactivo para aumentar la mojabilidad de la alúmina. La tabla 2 resume las proporciones utilizadas para la realización del prensado.

**Tabla 2.** Composición de la matriz  
**Table 2.** Matrix Composition

Compuesto	Sln polivinil	Alúmina	Tensoactivo
% p/p	16%	80%	4%

Con el fin de evaluar la influencia de la distribución de tamaño de partícula de la alúmina en la sinterización y por tanto en la infiltración del vidrio, se dispusieron 2 tipos de matrices cerámicas. Una de ellas se obtuvo a partir de alúmina comercial (referencia MSZ3), y la otra se preparó a partir de alúmina comercial con tamaño de partícula menor clasificada mediante el método de flotación. Ambos tipos de materias primas se caracterizaron en cuanto el tamaño de partícula mediante microscopía electrónica de barrido (JEOL JSM-5910LV) y DTP (Malvern Master Sizer). Su composición química se evaluó mediante una microsonda EDS acoplada a JEOL JSM 5910LV. Las probetas se sometieron a tratamientos térmicos a 1200°C, durante diferentes periodos de tiempo, como se especifica en la tabla 3.

**Tabla 3.** Diseño experimental  
**Table 3.** Experimental design

Tamaño de partícula	Tratamiento Térmico	Tiempo de Tratamiento (horas)		
22 $\mu\text{m}$ -0.5 $\mu\text{m}$	1200 °C	1	2	4
6 $\mu\text{m}$ -0.05 $\mu\text{m}$	1200 °C	1	2	4

A todas las probetas se les evaluó la densidad utilizando agua destilada como medio de medición en una Balanza ADAM AAA 160L, equipada con un kit para dicha medición.

### 2.3 Obtención del material compuesto

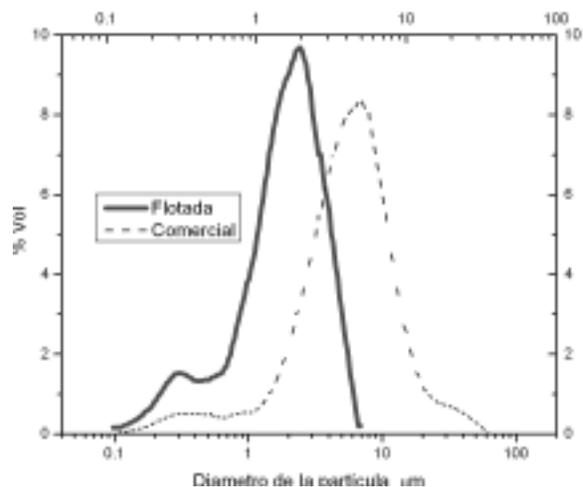
Una vez obtenidos el vidrio y la matriz de alúmina presinterizada, el vidrio molido y clasificado (menor que 22 micrómetros) se dispuso por ambas caras de las pastillas de alúmina. La alúmina y el vidrio en conjunto se sometieron a 1300°C durante 2 horas para su infiltración. Las pastillas infiltradas se pulieron manualmente para eliminar el exceso de vidrio.

El compuesto obtenido se caracterizó mediante Microscopía Electrónica de Barrido (JEOL JSM-5910LV) y Difracción de Rayos X (RICAGU-Modelo Miniflex, con  $\lambda=1.54^{\text{a}}$ ), se evaluaron su densidad, propiedades ópticas mediante coordenadas de color  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  y espectrofotometría (Ocean Optics), y resistencia mecánica a la flexión mediante la prueba de flexión biaxial (Ball all Ring) en una maquina universal de ensayos (Test Resource 650M).

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1 Tamaño de partícula de las materias primas

La figura 1 presenta la distribución de tamaño de partícula de la alúmina comercial y de la flotada. Se caracterizan por tener un  $D_{50}$  de 4.88  $\mu\text{m}$  y 1.95  $\mu\text{m}$  respectivamente.



**Figura 1.** Distribución de tamaño de partícula de la Alúmina Comercial y de la Alúmina Flotada  
**Figure 1.** Distribution of particle size of the Commercial Alumina and of the Floated Alumina

### 3.2 Composición química de la materia prima

Las tablas 4 y 5 muestran la composición del vidrio de Borosilicato de lantano y de la alúmina comercial respectivamente, lograda a partir de los espectros obtenidos mediante sonda EDS acoplada al microscopio electrónico de barrido.

**Tabla 4.** Composición del vidrio de Borosilicato de Lantano

**Table 4.** Composition of the glass of borosilicate of Lanthanum

Elemento	% p/p	% atómico
O	28.01	60.96
Na	1.67	2.52
Al	1.16	1.50
Si	17.48	21.68
Ca	0.68	0.59
La	51.14	12.82

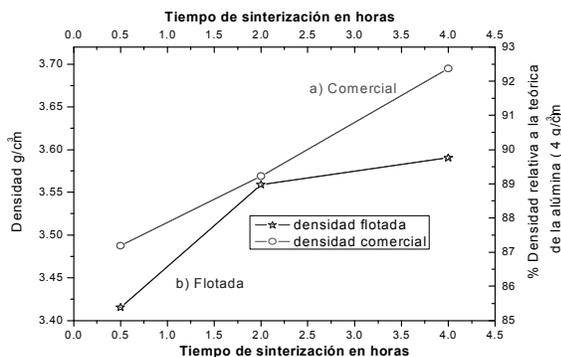
Se destaca que la muestra de alúmina es altamente pura y no hay presencia de sodio en ella, solo se presentan picos de Al y O, en relación atómica de 1:1.56, cercano a la relación teórica en la alúmina.

**Tabla 5.** Composición de la alúmina comercial

**Table 5.** Composition of the commercial alumina

Elemento	% p/p	% Atómico
C	2.6	4.31
O	46.84	58.35
Al	50.56	37.34

### 3.3 Densificación de la matriz de alúmina sinterizada



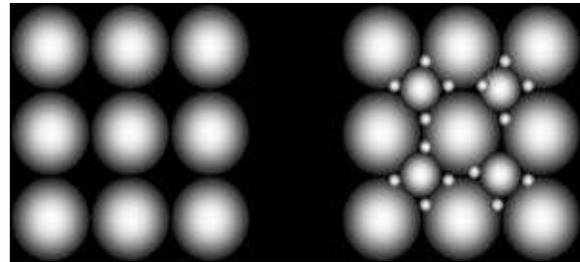
**Figura 2.** Densificación de la matriz de Alúmina

**Figure 2.** Densification of the Alumina matrix

En la figura 2 se presentan las curvas de densificación de las matrices de alúmina comercial y flotada presinterizadas a 1200 °C en

función del tiempo de sinterización. En el eje izquierdo se lee la densidad real y en el eje Y de la derecha se lee la densidad relativa respecto a la densidad teórica de la alúmina (4 g/cm<sup>3</sup>). Se observa que para ambas distribuciones de tamaño de partícula aumenta la densificación a medida que aumenta el tiempo de tratamiento térmico a 1200°C.

La densificación es mayor en la matriz obtenida a partir de la alúmina comercial, la cual tiene un intervalo más amplio de tamaño de partícula que la flotada. Esto se puede explicar mediante el factor de empaquetamiento que existe en ambas matrices: si una muestra contiene partículas de tamaños muy similares y pequeños, al conformarlas por prensado uniaxial, siempre existirán espacios vacíos remanentes entre partícula y partícula, mientras que en una con una distribución de tamaño de partícula más amplia, los espacios vacíos podrían ser ocupados por las partículas más finas, y las partículas más gruesas se convertirían en el esqueleto del material, logrando un mayor empaquetamiento, tal como se muestra en la figura 3.

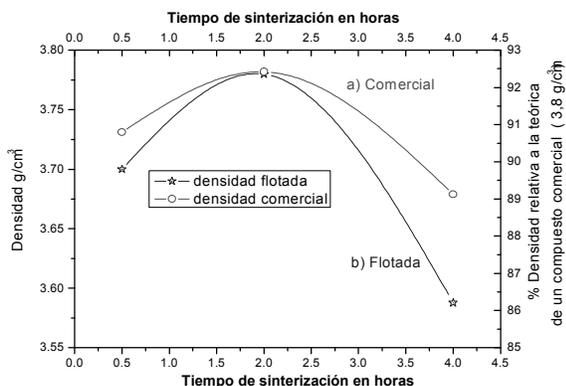


**Figura 3.** Esquema del empaquetamiento de la fracción de A) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> flotada B) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Comercial

**Figure 3.** Outline of the packaging of the fraction of A) floated Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> B) Commercial Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

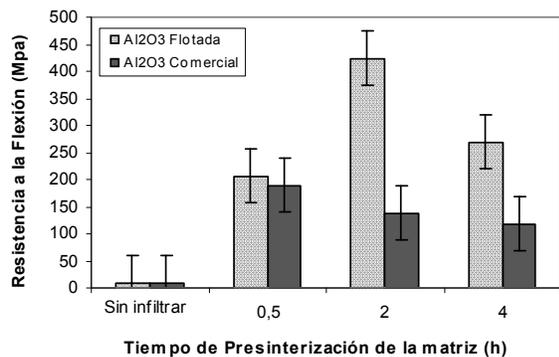
### 3.4 Caracterización del material compuesto

La figura 4 presenta las curvas de densificación de la alúmina comercial y flotada presinterizadas a diferentes tiempos a una temperatura de 1200 °C, e infiltradas a 1300°C durante 2 horas. En el eje Y izquierdo se lee la densidad real del compuesto y en el eje Y de la derecha se lee la densidad relativa respecto a la densidad teórica de un compuesto comercialmente obtenido bajo un procesamiento similar (3,8g/cm<sup>3</sup>).



**Figura 4.** Densificación matriz cerámica infiltrada  
**Figure 4.** Densification of the infiltrated ceramic matrix

Se observa que para ambas distribuciones de tamaño de partícula, las curvas presentan un máximo de densificación en el valor intermedio del tiempo de tratamiento térmico. Esto significa que para el caso de la matriz presinterizada con menor tiempo de tratamiento el vidrio infiltró, pero al parecer en muy poca cantidad de tal forma que no se logró aumentar significativamente la densidad como si ocurrió en la muestra tratada térmicamente durante 2 horas. En el caso de la muestra que se presinterizó durante 4 horas, podría atribuirse la baja densidad a la existencia de poros aislados que evitaron en cierta medida la infiltración de vidrio. De este modo podríamos decir que para un tiempo de tratamiento térmico de 2 horas se presenta un tamaño y forma de poro adecuado para una infiltración óptima.



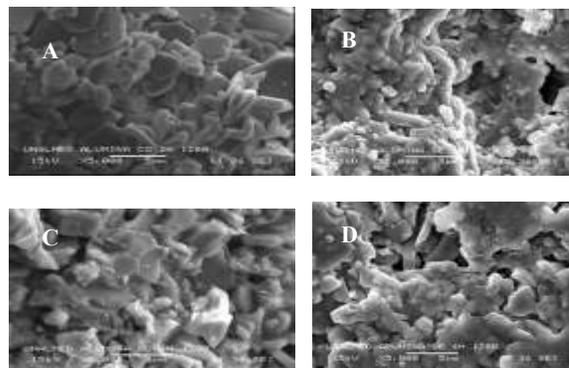
**Figura 5.** Resistencia a la flexión del compuesto  
**Figure 5.** Tension strength of the composite

En la figura 5 se presentan los resultados obtenidos en el ensayo de flexión para la matriz cerámica sin infiltrar y el material ya infiltrado.

Se puede observar que, para ambas distribuciones de tamaño de partícula, el vidrio refuerza la alúmina sinterizada aumentando su resistencia hasta en un 4000% (de 10Mpa hasta 423Mpa).

En algunas de las muestras la falla se presentó debido a imperfecciones superficiales tales como delaminaciones originadas probablemente durante la infiltración, que indujeron concentraciones de esfuerzos en zonas localizadas, reduciendo notablemente la resistencia a la flexión del material.

Con el fin de determinar la influencia del grado de infiltración sobre el aumento de las propiedades mecánicas se relacionó el aspecto de la superficie de fractura observada mediante microscopia electrónica de barrido con la resistencia a la flexión presentada por el material.



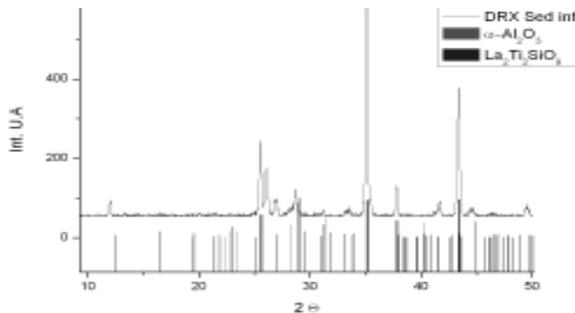
**Figura 6.** Muestras infiltradas. A) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Comercial sinterizada durante 2 horas. B) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Flotada sinterizada durante 2 horas. C) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Comercial sinterizada durante 4 horas. D) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Flotada sinterizada durante 4 horas

**Figure 6.** Infiltrated samples A) Commercial Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sinterized during 2 hours. B) Flotated Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sinterized during 2 hours. C) comercial Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sinterized during 4 hours. D) Flotated Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sinterized during 4 hours

Como se puede observar en la figura 6B, la muestra que presentó mayor resistencia a la flexión (flotada con presinterización durante 2 horas) se encuentra completamente infiltrada. Por el contrario, las muestras comerciales presinterizadas durante 2 y 4 horas presentaron la resistencia a la flexión más baja. Esto se corresponde con la poca infiltración del vidrio

en ciertas zonas de la matriz como se puede observar en las figuras 6A y 6C. En el caso de la muestra de alúmina flotada presinterizada durante 4 horas que presentó la segunda más alta resistencia a la flexión se encuentra infiltrada en gran parte, con pequeñas zonas ausentes de vidrio (Figura 6D). De lo anterior se deriva que a menor grado de infiltración, menor será la resistencia mecánica del material.

La figura 7 muestra el difractograma de rayos X para la muestra de alúmina flotada infiltrada durante 2 horas. En este se evidencia la aparición de picos extras a los de la alúmina, que corresponden a  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{SiO}_9$  (Crystallographic and Crystallochemical Data Base for mineral and their structural analogues. PDF 1028, PDF 4325) De este modo se puede asegurar la cristalización del vidrio de lantano en los intersticios de la matriz cerámica, contribuyendo al aumento de propiedades mecánicas.



**Figura 7. DRX del Compuesto**  
**Figure 7. DRX of the Composite**

La tabla 6 presenta las coordenadas cromáticas  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  para las diferentes muestras obtenidas a partir del análisis espectrofotométrico.

**Tabla 6. Coordenadas Cromáticas**  
**Table 6. Chromatic coordenates**

Muestra	$L^*$	$a^*$	$b^*$
Material comercial	67,07	0,16	9,12
Compuesto $\text{Al}_2\text{O}_3$ com 30 minutos	86,04	-0,68	13,93
Compuesto $\text{Al}_2\text{O}_3$ sed 30 minutos	88,55	-0,71	12,75
Compuesto $\text{Al}_2\text{O}_3$ com 2h	90,59	-1,15	13,10
Compuesto $\text{Al}_2\text{O}_3$ sed 2h	89,59	-1,10	14,70
Compuesto $\text{Al}_2\text{O}_3$ com 4h	89,89	-1,12	13,37
Compuesto $\text{Al}_2\text{O}_3$ sed 4h	88,61	-1,04	12,19

De acuerdo con los datos anteriores y los ejes cromáticos, el compuesto presenta un color amarilloso claro con una pequeña influencia de verde. Tiene una alta luminosidad (pureza del color) y comparado con el material comercial que se usa actualmente en restauraciones dentales su color es bastante parecido y reproducible. Esto último se evidencia en la poca variabilidad del color, calculada mediante el vector de Markus que revela la diferencia de cromaticidad de cada una de las muestras referenciadas a las demás. El valor de dicho vector para las muestras analizadas varía entre 0.6527 y 4.6489, lo cual indica que la diferencia existente no es demasiado amplia, ya que valores menores o iguales a 1 indican colores cuyas diferencias no son detectadas por un observador bien entrenado.

#### 4. CONCLUSIONES

- La sinterización de las matrices durante 2 horas presenta el tamaño y relación óptima entre poros (interconectados y más estrechos) para una buena infiltración del vidrio y una alta densificación del compuesto.
- Las muestras obtenidas a partir de alúmina flotada sinterizada exhibieron mayor resistencia a la flexión que las obtenidas a partir de alúmina comercial.
- Un menor factor de empaquetamiento en la matriz presinterizada ocasionado por una distribución de tamaño de partícula más cerrada favorece la infiltración del vidrio.
- Una mejor infiltración del vidrio en los poros de la matriz, da lugar a una mayor resistencia a la flexión en el material compuesto.
- El color que presenta el material una vez se ha infiltrado, es reproducible y similar al color exhibido por los compuestos comerciales usados en el área dental.

#### REFERENCIAS

- [1] ANUSAVICE, K.J.A.N.-Z.Z., Chemical durability of Dicor and lithia-based glass-ceramics. Dental Materials, 1997. **13**(1): p. 13-19.

- [2] VAN-NOORT, R., Introduction to dental materials Dental Ceramics, in Dental Ceramics. 2002, Elsevier: Netherland. p. 231-246.
- [3] WARREN, S.R., J. et al, Isothermal phase transformations of a dental porcelain. Dental materials, 2005. 21: p. 580-585.
- [4] GUAZZATO, M., ALBAKRY, M. et al., Strength, fracture toughness and microstructure of a selection of all-ceramic materials Part I. Pressable and alumina glass-infiltrated ceramics. Dental Materials, 2004. 20: p. 441-448.
- [5] ANUSAVICE, K., Cerámicas dentales, in La ciencia de los materiales dentales de Phillips. 1998, Mc-Graw-Hill Interamericana: México. p. 746.
- [6] KALIN, M.J., S., Influence of roughness on wear transition in glass-infiltrated alumina. Wear, 2003. 255: p. 669-676.
- [7] HÖLAND, W., Biocompatible and bioactive glass-ceramics - state of the art and new directions. Journal of Non-Crystalline solids, 1997(219): p. 192-197.
- [8] WITTMAN, E., ZANOTTO, E., Surface nucleation and growth in anorthite glass. Journal of non -crystalline solids, 2000. 271: p. 94-99.
- [9] ZANOTTO E. D. Pág., The applicability of the general theory of phase transformations to glass crystallization. Thermochemica Acta, 1996. 280/281: p. 73-78.
- [10] <http://www.vita-in-ceram.de/sp>. 2006 [cited 2006 17<sup>TH</sup> March].
- [11] HERBERT, A.T.P.-. Lanthanum Glass. [<http://www.austincc.edu/>] 2005 [cited 2006 17<sup>th</sup> March].
- [12] SHENG, X., XU H., et al, Preparation of glass-infiltrated 3Y-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/glass composites. Material Letters, 2004. 58: p. 1750-1753.