

29  
203

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO.

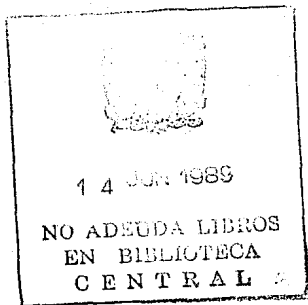
FACULTAD DE ODONTOLOGIA.

III SEMINARIO DE MATERIALES DENTALES

"PORCELANA DENTAL"

ALUMNO: JORGE JUAREZ HERNANDEZ.

MEXICO, D.F.





Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## INDICE

Introducción.

Generalidades.

Factores Importantes a Considerar en

el Uso de la Porcelana Dental:

a) Resistencia de Fractura.

b) Retención.

c) Contracción.

d) Identificación de Interfase.

Conclusiones.

Bibliografía.

## INTRODUCCION.

La porcelana como material restaurador, tiene un lugar especial en el uso odontológico, debido a sus características de procesamiento y su elevado costo.

Una de las inquietudes por las cuales fué tema de estudio es conocer su compleja forma de manipulación y elaboración. Es de personal interés introducirme al conocimiento y manejo de ella. Si bien la historia nos revela que desde 1728, la porcelana se usó por primera vez en el arte y ciencia de cerámica en la Odontología restaurativa; en la actualidad juega un papel muy importante, sobre todo en el aspecto estético.

La porcelana como la mayoría de los materiales dentales ha evolucionado, motivo por el cual nos atrevemos a describir algunos aspectos que han beneficiado el uso de la misma.

Sabemos de antemano que sus principales inconvenientes son: su costo, fragilidad y su alto grado de contracción durante la cocción. A pesar de éstas desventajas que presenta la porcelana dental es considerada como uno de los materiales estéticos por excelencia y de larga durabilidad.

## GENERALIDADES

La porcelana dental es un material de restauración estético más durable y, cuando está correctamente glaseada y tersa se limpia con mucha facilidad de manchas o placa bacteriana.

## APLICACIONES EN ODONTOLOGIA

Según su uso la porcelana dental se clasifica en tres tipos:

- a) El primero se emplea para fabricar dientes artificiales.
- b) El segundo para coronas, fundas de porcelana e incrustaciones.
- c) El tercero se usa como frente de coronas metálicas (Veneer).

## CLASIFICACION POR TEMPERATURA DE FUSION Y USOS.

La porcelana puede clasificarse según su madurez o temperatura de fusión en:

- 1.- Alta fusión                    1288 - 1371°C.

Son utilizadas directamente por los fabricantes de dientes - de prótesis removibles y carillas para pñticos de puentes - fijos.

- 2.- Fusión media.                1093 - 1260°C.

- 3.- Fusión baja.                 871 - 1066°C.

Estas dos últimas son empleadas principalmente para la elaboración de: Coronas funda, Coronas Veneer e incrustaciones.

## COMPOSICION DE LA PORCELANA DENTAL.

Una variedad compleja de componentes constituyen a la porcelana dental. Basicamente son polvos cerámicos que contienen caolín que es un silicato hidratado de aluminio, sílice generalmente en forma de cuarzo y fundente de baja fusión. El fundente más común

mente utilizado es el feldespató, que es una mezcla de silicato de sodio, aluminio y potasio; cuyas proporciones determinan la temperatura de fusión del feldespató.

#### PROCESADO DE LA PORCELANA.

- 1.- PASTA.- El polvo se mezcla para formar una pasta que pueda modelarse. Puede emplearse almidón, azúcar y aditivos comerciales para aumentar la viscosidad y la capacidad de mojado.
- 2.- CONDENSACION.- La pasta se coloca sobre un molde metálico para formar un diente artificial o se aplica sobre un troquel recubierto de una matriz de platino para conformar una corona. El exceso de agua es eliminado por uno de varios métodos:
  - a) Absorción con papel.
  - b) Vibración.
  - c) Agregado de polvo seco a la superficie para que absorba agua.
- 3.- HORNEADO.-
  - a) Aumento de temperatura. La remoción de agua debe ser lenta para evitar la formación de vapor.
  - b) Sinterizado. Este proceso comprende el escurrimiento y la formación de puentes vítreos entre partículas no fundidas. Además de la temperatura, los factores que aumentan el progreso del sinterizado son:
    - 1.- Baja viscosidad del vidrio. La porcelana de baja fusión contiene vidrios que fluyen a temperaturas más bajas.
    - 2.- Tamaños de partículas pequeñas y dispersas. Un rango-

de tamaños de partículas reduce la cantidad de espacios vacíos y aumenta el contacto entre ellas. Las partículas más pequeñas proveen mayor contacto superficial por unidad de volúmen.

3.- Tensión superficial. Una alta tensión superficial en el vidrio aumenta la fuerza de atracción para el sinterizado.

4.- Presión de aire. La densidad de una porcelana aumenta cuando se realiza el proceso de sinterizado con baja presión. La presión del horno se reduce hasta aproximadamente 50 mm de mercurio eliminando gran parte del aire atrapado en las cavidades que quedan entre las partículas. Las fórmulas de la porcelana para cocción al vacío están pigmentadas en forma distinta de las porcelanas para cocción a la atmósfera. Deben emplearse óxidos metálicos colorantes que no se descompongan con la baja presión, y es necesario ajustar la tonalidad y la opacidad, ya que una porcelana más densa parece ser más translúcida y de color más oscuro.

c) Estados de cocción.

1.- Bizcochado. Este es un estado inicial del sinterizado en el que se ha producido un sinterizado suficiente como para desarrollar cierta cohesión. El bizcochado a alta temperatura comprende el escurrimiento de una porción adicional de la parte vítrea.

2.- Glaseado. Este proceso comprende el flujo del vidrio a la superficie de la cerámica. El vidrio puede ser producido por escurrimiento desde la cerámica en el bizcochado final o por el agregado de un vidrio de baja fusión (glaseador) a la superficie.

d) Contracción.

La contracción de la porcelana después del bizcochado se debe a la pérdida de agua durante el secado y al aumento de la densidad por el sinterizado. La contracción es de aproximadamente un 30%. Para hornear los dientes artificiales se emplean modelos sobredimensionados para compensar ésta contracción. Al hornear coronas, el tamaño inicial se aumenta, y se aplica más porcelana en los bizcochados siguientes.

e) Pigmentado.

Pueden aplicarse óxidos metálicos coloreados en forma de pigmentos para simular el aspecto de los dientes naturales antes de proceder al glaseado final.

El glaseado los cubre con una película de vidrio para su protección.

#### PROPIEDADES.

1.- FUSION.- Las porcelanas fluyen debido a la disminución de la fase vítrea con el aumento de temperatura. Los vidrios no tienen un punto de fusión definido sino que fluyen gradualmente por encima de la temperatura de transición vítrea.



2.- RESISTENCIA.- Las porcelanas son frágiles, y mucho más débiles a la tracción, o a la carga transversa que a la compresión.

a) Teoría de la Rajadura de Gryffith.

Los vidrios y otros materiales frágiles se fracturan por la propagación de rajaduras internas o externas. Las concentraciones de tensiones se mantienen altas alrededor de las rajaduras en la cerámica, ya que carecen de la ductilidad que tienen los metales para estirarse y reducir los ángulos agudos. Las tensiones traccionales o flexurales extienden las rajaduras, mientras que las compresivas no lo hacen.

Las partículas de alúmina inhiben la propagación de las rajaduras y por lo tanto aumenta la resistencia. Las porcelanas aluminosas contienen hasta un 50% de alúmina. No obstante se ha hallado que el material del núcleo aluminoso forma rajaduras durante el procesado. Esto reducirá la resistencia y podrá llevar a un fracaso clínico.

b) Tensiones Residuales.

Las tensiones residuales aparecen en los vidrios a causa de un enfriamiento disparejo de las capas internas y externas o a través de la unión de materiales distintos. Las tensiones residuales compresivas en la capa más externa inhiben la propagación de las rajaduras y aumentan la resistencia. Los vidrios que se enfrían rápidamente -

desde altas temperaturas presentan tensiones compresivas-residuales en las capas externas. Los coeficientes de expansión térmica de la porcelana y de los metales que se van a unir deben igualarse con el objeto de minimizar tensiones residuales en la interfase.

### 3.- PROPIEDADES INTERFASICAS.

a) Tensión Superficial. Aproximadamente 365 dina/cm para porcelana fundida.

b) Mojado por la Porcelana.- Se han encontrado ángulos de contacto más bajos (mejor mojado) sobre aleaciones que están oxidadas. Un buen mojado promueve la adhesión.

### 4.- UNION A LOS METALES.

La teoría de la meseta cohesiva es el enfoque más generalizado, dado que no depende de ninguna fuente específica de adhesión. Se basa en el hecho de que las fallas de la adhesión son casi siempre cohesivas, y que las fallas adhesivas se observan sólo con metales nobles puros. Las fallas tienen lugar ya sea en el interior del adhesivo, o en uno de los adherentes, o en una capa de unión más delgada tal como un óxido.

Se necesita un estudio de la separación interfásica que se produce después de la fractura para identificar la capa más delgada.

### 5.- PROPIEDADES OPTICAS.

El aspecto de una restauración de porcelana comprende un interjuego complejo de fenómenos ópticos. Las coronas y los --

puentes carametálicos muestran metal ya sea sobre las caras linguales solamente, o no lo hacen si el recubrimiento es total.

#### EFFECTOS BIOLOGICOS

La porcelana dental es sumamente inerte, y no se ha informado sobre reacciones tisulares adversas. No obstante, las coronas de porcelana que son demasiado voluminosas producen una tensión mecánica sobre las encías que las rodean y pueden producirse cambios clínicos en los tejidos.

Las porcelanas ampliamente utilizadas para coronas y puentes son las Ceramco, las Biodont y Vita. Son porcelanas que funden a  $980^{\circ}\text{C}$  y se les emplea para recubrir aleaciones metálicas preciosas. El avío contiene polvo para cada una de las porciones de una corona: opaco, incisal y gingival. También se dispone de avíos de pigmentos para agregar colores sutiles a la superficie.

La porcelana Trubite Bioform es una porcelana que tiene un punto de fusión de  $1150^{\circ}\text{C}$  y se emplea para coronas funda.

La Vitadur S es una porcelana aluminica para la confección de coronas funda. El material del núcleo contiene partículas de alúmina para aumentar su resistencia.

FACTORES IMPORTANTES A CONSIDERAR EN  
EL USO DE LA PORCELANA DENTAL.

RESISTENCIA.

RETENCION.

CONTRACCION.

IDENTIFICACION DE INTERFASE.

Resistencia de Fractura Aparente de Porcelana Dental con una Subestructura de Metal.

Resumen.- Se utilizó una técnica de presión para comparar la resistencia de fractura aparente ( $K_c$ ) y un módulo de proporción de elasticidad-a-dureza (E/H) de las coronas de metal-cerámica con especímenes de porcelana individuales. Se hicieron 5 especímenes de porcelana corporal Vita VMK 68 por condensación manual y cocidas al vacío de acuerdo a las instrucciones del fabricante. También se hicieron 5 coronas de metal-cerámica usando cuerpos de porcelana y metal Olympia y Vita VMK opaco, Los especímenes fueron cubiertos con oro para facilitar que se vieran más fácilmente las grietas radiales formadas en la depresión con un probador de microdureza Vickers. Se utilizó una película de aceite para reducir al mínimo el lento crecimiento de grietas debido a humedad atmosférica. También se hicieron 3 abolladuras Knoop para la medición E/H. El  $K_c$  promedio fué de  $1.91 \text{ MPa.m}^{1/2}$  para las restauraciones y de  $0.98 \text{ MPa.m}^{1/2}$  para los especímenes individuales. La E/H promedio fué de 20.2 para las coronas de y 11.6 para los discos. Se encontró que la resistencia de fractura aparente y la proporción de módulo elástico-a-dureza de las restauraciones de metal-cerámica fué significativamente mayor que la de los especímenes de porcelana individuales, debido supuestamente a flexiones compresivas residuales en su superficie.

La resistencia de fractura ( $K_c$ ) es una medida de las propiedades absorbentes de deformación de los materiales frágiles. Rela-

ciona al nivel de flexión-tensil que debe ser excedido en la punta de una grieta antes de que ocurra una falla catastrófica. Se piensa que es un parámetro más útil que, por ejemplo, la resistencia de fractura debido a que  $K_{Ic}$  es más intrínseca al material y menos sensible a tales variables de preparación de especímenes - como grietas de la superficie. La resistencia de la fractura se ha medido tradicionalmente antes de hacer muescas en un espécimen y sujetandolo a carga tensil. Se han obtenido valores para una variedad de materiales dentales que incluyen amalgama dental, resinas compuestas, resinas restaurativas provisionales, así como también dentina humana. Otro método de determinación del  $K_{Ic}$  es una técnica de abolladura descrita por primera vez por Parnqvist en 1962, en la cual el  $K_{Ic}$  puede ser calculado desde la longitud de 4 grietas radiales que parece que emanan desde las esquinas de una abolladura Vickers cuando se usa ésta sobre un material frágil. (También hay una quinta grieta hacia abajo o media que únicamente puede verse en un material transparente). (Fig.1) El método es particularmente atractivo para el estudio de materiales dentales frágiles al considerar el tamaño pequeño de la tira interdental--facilita que se hagan un gran número de medidas sobre una muestra de tamaño relativamente pequeño. La técnica se usó para obtener valores  $K_{Ic}$  de porcelanas dentales comerciales y de resinas compuestas así como también para medir indirectamente las tensiones en el vidrio templado y la resistencia de interfase de las restauraciones de metal-cerámica. Aunque el trabajo -

temprano fue ampliamente empírico, Anstí. y cols., han desarrollado una base teórica para el procedimiento basados en un conocimiento de las fuerzas que impulsan la grietas. Señalaron que cuando la pirámide es cargada hay 2 componentes para la fuerza de impulso: un componente elástico, reversible y un componente residual, irreversible. En la superficie del espécimen el componente elástico es compresivo y por eso refrena el crecimiento de grietas. Así las grietas crecen hacia su longitud final cuando el abollador es descargado y se quita el componente elástico refrenador. La expresión usada para derivar  $K_c$ , a saber  $K_c = 0.016 (E/H)^{1/2} \cdot (P/c_0^{3/2})$ , donde  $P$  es la carga pico y  $c_0$  es la longitud de grieta en equilibrio después de que el objeto que produjo el incidente es liberado, esto se basó en un análisis de estos componentes plásticos y elásticos.

La expresión se basó en ciertas suposiciones que podrían ser analizadas para evaluar su validez bajo condiciones de pruebas particulares. Lo primero es que el material se deforma uniformemente por abajo del abollador. Esto no es verdadero de los materiales más blandos tales como resinas que tienden a acumularse en la superficie alrededor del muescador o de materiales con una estructura de malla abierta que tienden a densificar. La segunda suposición es que el espécimen es cargado en el centro del muescador. Esto solo se mantiene como verdadero cuando la longitud de la grieta es suficientemente larga - mayor de o aproximadamente igual al diámetro del muescador.

La validéz de la ecuación es dependiente de 2 factores adicionales: la obtención de condiciones de equilibrio después de la formación de muescas y la microestructura homogénea del material.

Lo primero será afectado por el crecimiento lento de muescas, hacia el cual son susceptibles muchas cerámicas, particularmente - si hay contacto con humedad. Este fenómeno extenderá la longitud de la grieta con el tiempo, y a menos que se hagan mediciones inmediatamente después de la formación de muescas resultará en medidas inexactamente bajas de la  $K_{Ic}$ . La microestructura del material será una fuente de variabilidad de  $K_{Ic}$  si la no homogeneidad es del orden de  $\approx 1 \mu m$ . Esta variación aumenta conforme la estructura del grano alcanza el tamaño de la muesca. Muchos materiales dentales, incluyendo porcelanas dentales, son muy heterogeneos - y puede esperarse alguna variación en la longitud de la grieta. Por ejemplo, las porcelanas feldespáticas usadas en la técnica de metal-cerámica consisten de cristales de leucita de aproximadamente  $10 \mu m$  dispersos en una matriz de vidrio (Fig. 2).

Anstis y cols., describieron un segundo sistema de grietas laterales que se dispersaba hacia afuera desde abajo de la formación de muesca. Bajo descarga alta ésto se vuelve hacia arriba - y hace intersección con las grietas radiales. Incluso bajo fuerzas mayores interseccionan con la superficie del espécimen, causando - chocamiento (Fig. 3); en este caso la ecuación no dará un valor exacto de  $K_{Ic}$ . También pueden esperarse valores aberrantes si hay una interacción de la grieta media con la superficie inferior del



especímen. Por eso en cualquier diseño experimental los valores observados para  $c_0$  deben ser significativamente menores que el espesor del especímen.

El objetivo de este estudio fué usar la técnica de formación de muescas para medir la resistencia de fractura de los discos de una porcelana dental comercial y comparar éstas a la resistencia de fractura aparente de las coronas de metal-cerámica. Supuestamente, cualquier diferencia podría deberse a tensiones residuales en la porcelana de la corona. Esto puede ser inducido por diferentes coeficientes de expansión termal del metal y la porcelana así como también por diferencias en las proporciones de enfriamiento y geometría de un disco de prueba de una restauración dental.

#### Material y Métodos

Se hicieron 5 especímenes de 10 mm x 10 mm x 1 mm de porcelana de cuerpo Vita VMK 68 mediante condensación manual y cocidas al vacío de acuerdo a las instrucciones del fabricante. Fueron empotradas en un material de moldeo de resina epoxi y pulidas hasta un acabado óptico a través de una serie de pasos que culminó en una pasta aguada de 0.05  $\mu$ m aluminosa. Luego fueron cubiertas con oro con un proceso de vaporización al vacío (espesor aproximado 40 nm) para permitir que las grietas se vieran más fácilmente. Los datos piloto con especímenes sin cubrir mostraron mayor variación en la medición debido a dificultad en la determinación del extremo de la grieta. Morena y cols., grabaron al agua

fuerte las grietas con ácido hidrofúrico para elevar su visualización, pero hay interés y preocupación de que ésta técnica podría promover el crecimiento lento de grietas y generar reducidos valores de resistencia.

Se hicieron 5 coronas de metal-cerámica para una típica preparación de diente de metal-cerámica sobre un diente tipodonto incisivo central Ivorine. Se construyeron similares patrones de arazón usando un material de copiado termoplástico (Austenal Dental, Chicago Ill, USA), el cual fue modificado con una cera de empaste añadida a un molde de silicón. Los patrones fueron recubiertos y modelados en una aleación de oro-palladium (Olympia, JF Jelenko, Ammonk, NY, USA).

Los moldes fueron recuperados desde el revestimiento y la superficie recubierta fue preparada (espesor del metal  $0.4 \pm 0.1\text{mm}$ ) y se trató con calor de acuerdo a las instrucciones del fabricante. El exceso de óxido de la superficie fue eliminado por abrasión de aire con 25  $\mu\text{m}$  de óxido de aluminio. Se aplicaron 2 cubiertas de porcelana opaca (Vita WMK, Vident) siguiendo el esquema de cocción recomendado por el fabricante para el horno de porcelana usado (Ney Mark III, J. K. Ney, Bloomfield, CT, USA).

Las coronas fueron construídas entonces con porcelanas de cuerpo e incisales de una manera similar a la práctica normal. Se usaron los mismos espesores de las porcelanas sin cocer para cada espécimen. Estas se midieron en cada una de las 4 locaciones (facial-medial  $1.3 \text{ mm} \pm 0.1 \text{ mm}$  antes de la cocción,  $0.8 \text{ mm}$  de línea

sión promedio después de la cocción; proximal 1.7 mm, 1.2 mm; incisal-media 2.3 mm, 1.7 mm; mesial-incisal 3.2 mm, 2.2 mm) con calibradores diales (Instrumentos de Salud, Maywood, CA, USA). La distribución de la porcelana del cuerpo e incisal fue controlada por referencia a una carta de distribución de sombra de acuerdo con la práctica clínica normal. Las coronas fueron cocidas al vacío a la temperatura designada por el fabricante, empujadas en la resina del modelaje, pulidas y cubiertas con oro de la misma manera que los discos.

Se utilizó un probador comercial de microdureza (Modelo N-400 Leco) para la formación de muescas usando un muescador Vickers - piramidal de diamante. Las muescas se hicieron bajo aceite para limitar el crecimiento lento de grietas debido a humedad atmosférica. La carga del muescador fue de 9.8 N. Esta fue suficientemente alta de modo que las grietas radiales fueron aproximadamente igual a o mayores que la diagonal de la muescadura, pero no tan altas que ocurriera encimamiento lateral.

La longitud de la grieta ( $c_0$ ) fue medida dentro de un minuto después de producir la agrietadura usando el microscopio en el probador de dureza. Se hicieron un total de 9 muescas en cada espécimen. En adición, se hicieron 3 muescas Knoop. Estas se usaron para derivar la proporción del módulo elástico-a-dureza ( $E/H$ ) del material desde la ecuación  $b'/a' = b/a - \alpha H/E$  donde  $b'/a'$  es la proporción de las diagonales de la muesca Knoop,  $b/a$  la proporción de las diagonales del muescador y  $\alpha = 0.45$ . Este método

de determinación de E/H depende de la observación de que la diagonal mayor de la muesca Knoop es menos sujeta a recuperación de la elasticidad bajo la descarga que la diagonal de la muesca más corta. Marshall y cols. justificaron la ecuación por referencia hacia una geometría elíptica simplificada de dos-dimensiones y substituyeron las soluciones de un agujero elíptico sujeto a tensión uniaxial. Demostraron que la  $b'/a'$  fué independiente de la carga del muescador, y no fué afectada por el agrietamiento de los materiales con un amplio rango de E/H, y que el error de los materiales con una E/H de alrededor de 6 a menos de 30 (materiales más frágiles) fué menor del 10%. El método fué seleccionado para el estudio debido a que facilita que se hagan las mediciones de E/H sobre el mismo espécimen como es usado para  $c_0$ .

La aparente resistencia de fractura fué calculada desde la ecuación  $K_{Ic} = 0.016 (E/H)^{1/2} (P/c_0)^{3/2}$  donde P es la carga pico y  $c_0$  es la longitud de grieta en equilibrio. Se calcularon los promedios de cada grupo, y las diferencias entre los grupos experimentales fueron probadas por significancia estadística con un análisis del procedimiento de variación.

#### Resultados

En la Tabla 1 se presentan las proporciones promedio del módulo elástico-a-dureza (E/H), longitud de la grieta y aparente resistencia de fractura de los 2 grupos. En las Tablas 2 y 3 se presentan el análisis de los procedimientos de variación de E/H y  $K_{Ic}$ . El E/H promedio fué de 20.2 para las restricciones y de

11.6 para los discos. La longitud promedio de la grieta fué de 54  $\mu\text{m}$  para las coronas y de 67  $\mu\text{m}$  para los discos. El  $K_{\text{Ic}}$  promedio fué de  $1.91 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  para las restauraciones y de  $0.98 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  para los especímenes individuales. Estas diferencias se encontraron que eran significantes estadísticamente ( $p < 0.001$ ) usando el análisis del procedimiento de variación.

### Discusión

Los resultados demostraron un significativo aumento en la proporción del módulo elástico-a-dureza y en la resistencia de fractura de las coronas de metal-cerámica cuando se compararon a discos de porcelana. La diferencia se debe presumiblemente a tensiones compresivas inducidas en la porcelana durante el enfriamiento. Estas tensiones ocurren debido a diferencias en las proporciones de enfriamiento y de los coeficientes de expansión térmica de los componentes de metal y porcelana de las restauraciones y ellos son un mecanismo de resistencia bien-conocido.

La técnica de formación de muescas parece tener considerable aplicación en la evaluación de las propiedades de fractura de materiales dentales frágiles. Sin embargo, tiene limitaciones. El protocolo requiere que los especímenes sean pulidos, eliminando la capa de la superficie. Por eso no puede esperarse que la técnica demuestre diferencias en la resistencia al agrietamiento debido a fenómenos de superficie, los cuales pueden ser importantes en la resistencia de fractura de las porcelanas dentales.

La expresión de  $K_{\text{Ic}}$  acude que la longitud de la grieta está en

equilibrio. Esta suposición fué probada mediante la comparación de las mediciones de longitud de 2 grietas,  $2c_1$  y  $2c_2$  hechas por un agrietamiento único. ( $2c_1$  fué el diámetro medido primero y  $2c_2$  el segundo diámetro medido). Como hubo una pequeña pero significativa diferencia estadísticamente ( $p < 0.001$ ) (promedio  $2c_1 = 103.1$   $\mu\text{m}$ ; promedio  $2c_2 = 107.4$   $\mu\text{m}$ ) entre las dos mediciones, debe haber una interacción interna entre la longitud y tiempo de la grieta. Esto implica que debe utilizarse un intervalo de tiempo consistente cuando se aplica la técnica.

Pueden esperarse variaciones en los resultados experimentales en materiales no-homogéneos. Por eso debe planearse un número adecuado de agrietamientos.

# Apparent fracture toughness of dental porcelain with a metal substructure

S. F. Rosenstiel, S. S. Porter  
College of Dentistry, The Ohio State University,  
Columbus, Ohio, USA

Rosenstiel SF, Porter SS. Apparent fracture toughness of dental porcelain with a metal substructure. *Dent Mater* 1988; 4: 187-190.

**Abstract** - An indentation technique was used to compare the apparent fracture toughness ( $K_{IC}$ ) and modulus of elasticity-to-hardness ratio (E/H) of metal-ceramic crowns with individual porcelain specimens. Five specimens of Vita VMK 68 body porcelain were made by hand condensation and vacuum-fired according to the manufacturer's instructions. Five metal-ceramic crowns were also made using Olympia metal and Vita VMK opaque and body porcelains. The specimens were gold-coated to enable the radial cracks formed on indentation with a Vickers microhardness tester to be more easily seen. An oil film was used to minimize slow crack growth due to atmospheric moisture. Three Knoop indentations were also made for E/H measurement. Mean  $K_{IC}$  was 1.91 MPa.m<sup>3/2</sup> for the restorations and 0.98 MPa.m<sup>3/2</sup> for the individual specimens. Mean E/H was 20.2 for the crowns and 11.6 for the disks. The apparent fracture toughness and elastic modulus-to-hardness ratio of metal-ceramic restorations was found to be significantly greater than that of individual porcelain specimens, presumably due to residual compressive stresses in their surface.

**Key words:** fracture toughness, porcelain.

Dr. Stephen F. Rosenstiel, Section of Restorative and Prosthetic Dentistry, College of Dentistry, The Ohio State University, 305 W. 12th Avenue, Columbus, OH 43210-1241, USA.

Received July 6, accepted August 6, 1987.

Fracture toughness ( $K_{IC}$ ) is a measure of the strain-absorbing properties of brittle materials. It relates to the level of tensile stress that must be exceeded at the tip of a crack before catastrophic failure occurs. It is thought to be a more useful parameter than, for example, fracture strength because  $K_{IC}$  is more intrinsic to the material and less sensitive to such variables of specimen preparation as surface flaws. Fracture toughness has traditionally been measured by prenotching a specimen and subjecting it to tensile loading. Values have been obtained for a variety of dental materials including dental amalgam (1, 2), composite resins (3, 4), provisional restorative resins (5), as well as human dentin (6). Another method of determining  $K_{IC}$  is an indentation technique first described by Palmqvist in 1962 (7), in which  $K_{IC}$  can be calculated from the length of 4 radial cracks that appear to emanate from the corners of a Vickers indentation when it is used on a brittle material. (There is also a fifth downward or medial crack that can only be seen in a transparent material.) (Fig. 1) The method is particularly attractive for the study of brittle dental materials on account of the small size of

the indenter tip - enabling a large number of measurements to be made on a relatively small-size sample. The technique has been used to obtain  $K_{IC}$  values for commercial dental porcelains (8, 9) and composite resins (10) as well as for indirectly measuring stresses in tempered glass (11) and the interface toughness of metal-ceramic restorations (12). While early work (13, 14) was largely empirical, Anstis et al. (15) have developed a theoretical basis for the procedure based on an understanding of the driving forces of the cracks. They point out that when the pyramid is loaded there are 2 components to the driving force: a reversible, elastic component and an irreversible, residual component. At the specimen surface the elastic component is compressive and therefore restrains crack growth. Thus the cracks grow to their final length when the indenter is unloaded and the restraining elastic component is removed. The expression used to derive  $K_{IC}$ , namely  $K_{IC} = 0.016 (E/H)^{1/2} (P/c_0)^{3/2}$  where  $P$  is the peak load and  $c_0$  is the crack length at equilibrium after the indenter is released, is based on an analysis of these plastic and elastic components.

The expression is based on certain assumptions that should be analyzed to evaluate its validity under particular test conditions. The first is that the material deforms uniformly beneath the indenter (16). This is not true of softer materials such as resins that tend to pile up on the surface around the indenter or of materials with an open network structure that tend to densify (17). The second assumption is that the specimen is loaded at the center of the indenter. This only holds true when the crack length is sufficiently long - greater than or approximately equal to the indenter diameter.

The validity of the equation is dependent on 2 additional factors: the attainment of equilibrium conditions after indentation and the homogeneous microstructure of the material. The first will be affected by slow crack growth, to which many ceramics are susceptible, particularly if there is contact with moisture. This phenomenon will extend the crack length with time, and unless measurements are made soon after indentation it will result in inaccurately low  $K_{IC}$  measurements. The microstructure of the material will be a source of variability of  $K_{IC}$  if inhomoge-

neity is of the order of  $>1 \mu\text{m}$  (15). This variation increases as the grain structure approaches the size of the indentation. Many dental materials, including dental porcelains, are very heterogeneous and some variation in crack length can be expected. For example, the feldspathic porcelains used in the metal-ceramic technique consist of leucite crystals of approximately  $10 \mu\text{m}$  dispersed in a glassy matrix (Fig. 2).

Anstis et al. (15) described a second system of lateral cracks that spread outward from beneath the indentation. Under high loading these turn upwards and intersect with the radial cracks. Under even higher forces they intersect with the specimen surface, causing chipping (Fig. 3); in this case the equation will not give an accurate value of  $K_I$ . Aberrant values can also be expected if there is an interaction of the median crack with the lower surface of the specimen. Therefore in any experimental design the observed values for  $c_r$  must be significantly less than the specimen thickness.

The objective of this study was to use the indentation technique to measure the fracture toughness of disks of a commercial dental porcelain and compare these to the apparent fracture toughness of metal-ceramic crowns. Any differences would, presumably, be

due to residual stresses in the porcelain of the crown. These may be induced by different coefficients of thermal expansion of the metal and the porcelain as well as differences in the cooling rates and geometry of a test disk and a dental restoration.

#### Material and methods

Five  $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$  specimens of Vita VMK 6S body porcelain (Vident, Baldwin Park, CA, USA) were made by hand condensation and vacuum-fired according to the manufacturer's instructions. They were embedded in an epoxy resin casting material (Epoxide Resin, Leco, St. Joseph, MI, USA) and polished to an optical finish through a series of steps culminating in  $0.05 \mu\text{m}$  alumina slurry. They were then gold-coated with a vacuum vaporization process (approximate thickness  $40 \text{ nm}$ ) to allow the cracks to be more clearly seen. Pilot data with uncoated specimens showed greater measurement variation due to difficulty in determining the end of the crack. Morena et al. (9) etched the cracks with hydrofluoric acid to enhance their visualization, but there is concern that this technique might promote slow crack growth and generate reduced toughness values.

Five metal-ceramic crowns were made for a typical metal-ceramic tooth preparation on an Ivorine central incisor typodont tooth (Columbia Dentofom, New York, NY, USA). Similar framework patterns were constructed using a thermoplastic coping material (Austenal Dental, Chicago, IL, USA), which was modified with inlay wax added to a silicone mold. The patterns were invested and cast in a gold-palladium alloy (Olympia, JF Jelenko, Armonk, NY, USA).

The castings were recovered from the investment and the veneering surface was prepared (metal thickness  $0.4 \pm 0.1 \text{ mm}$ ) and heat-treated according to the manufacturer's instructions. Excess surface oxide was removed by air-abrasion with  $25 \mu\text{m}$  aluminum oxide. Two coats of opaque porcelain (Vita VMK, Vident) were applied following manufacturer's recommended firing schedule for the porcelain furnace used (Ney Mark III, J. M. Ney, Bloomfield, CT, USA).

The crowns were then built up "free-hand" with body and incisal porcelains in a manner similar to normal clinical practice. The same thicknesses of unfired porcelain were used for each specimen. These were measured in each of 4 locations (mid-facial  $1.3 \text{ mm} \pm 0.1 \text{ mm}$  before firing,  $0.8 \text{ mm}$  mean dimen-

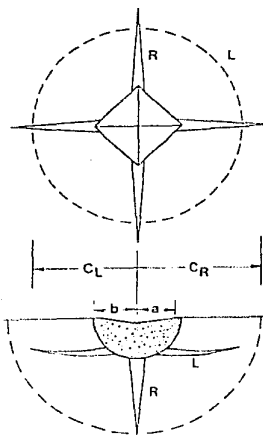
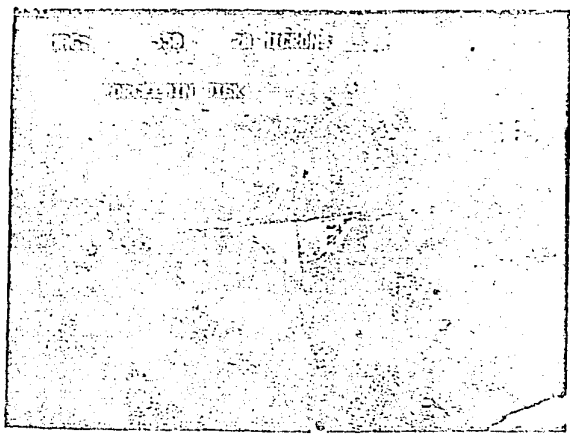


Fig. 1. A. Scanning electron micrograph of typical Vickers-produced indentation-fracture system. B. Schematic of A:  $a$  is the indentation half-diagonal;  $b$  is the zone of permanent deformation;  $C_R$  is the radial crack (R) length;  $C_L$  is the lateral crack (L) length. A fifth median crack occurs under the indenter.



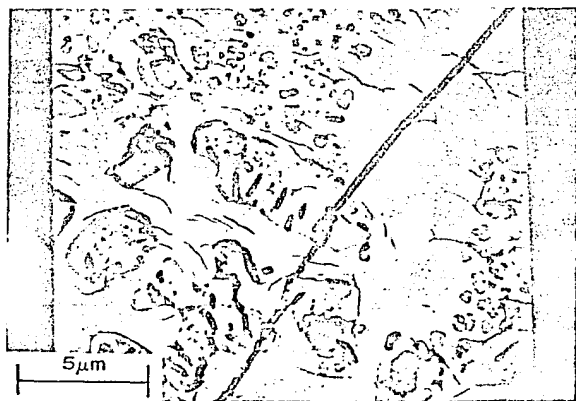


Fig. 2. Scanning electron micrograph of a Vickers-induced crack through dental (feldspathic) porcelain.

sion after firing (18); proximal 1.7 mm, 1.2 mm; mid-incisal 2.3 mm, 1.7 mm; mesial-incisal 3.2 mm, 2.2 mm) with dial calipers (Health Aids, Maywood, CA, USA). Distribution of the body and incisal porcelain was controlled by reference to a shade distribution chart in accordance with normal clinical practice. The crowns were vacuum-fired at the temperature designated by the manufacturer, embedded in the casting resin, polished and gold-coated in the same manner as the disks.

A commercial microhardness tester (Model M1-400, Leco) was used for the indentations using a diamond pyramidal Vickers indenter. The indentations were made under oil to limit slow crack growth due to atmospheric moisture (15). The indenter load was 9.8 N. This was sufficiently high that the radial cracks were approximately equal to or greater than the diagonal of the indentation, but not so high that lateral chipping occurred.

Crack length ( $c_0$ ) was measured within one minute after indentation using the microscope on the microhardness tester. A total of 9 indentations were made on each specimen. In addition, 3 Knoop indentations were made. These were used to derive the elastic modulus-to-hardness ratio ( $E/H$ ) of the material from the equation  $b^2/a^2 = b/a - aH/E$  where  $b^2/a^2$  is the ratio of the diagonals of the Knoop indentation,  $b/a$  the ratio of the diagonals of the indenter and  $\alpha = 0.45$  (19). This

method of  $E/H$  determination depends on the observation that the longer diagonal of the Knoop indentation is less subject to elastic recovery upon unloading than the shorter indentation diagonal. Marshall et al. (19) justified the equation by reference to a simplified two-dimensional elliptical geometry and substituting solutions for an elliptical hole subject to uniaxial stress (20). They demonstrated that  $b^2/a^2$  was inde-

pendent of indenter load and unaffected by cracking for materials with a wide range of  $E/H$ , and that the error for materials with an  $E/H$  of about or less than 30 (most brittle materials) was less than 10%. The method was chosen for this study because it enables  $E/H$  measurements to be made on the same specimen as is used for  $c_0$ .

The apparent fracture toughness was calculated from the equation  $K_{Ic} = 0.016 (E/H)^{1/2} (P/c_0^{3/2})$  where  $P$  is the peak load and  $c_0$  is the crack length at equilibrium. The means for each group were calculated, and differences between the experimental groups were tested for statistical significance with an analysis of variance procedure.

## Results

The mean elastic modulus-to-hardness ratios ( $E/H$ ), crack length and apparent fracture toughness of the 2 groups are presented in Table 1. The analysis of variance procedures for  $E/H$  and  $K_{Ic}$  are presented in Tables 2 and 3. Mean  $E/H$  was 20.2 for the restorations and 11.6 for the disks. The mean crack length was 54 μm for crowns and 67 μm for the disks. Mean  $K_{Ic}$  was 1.91  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  for the restorations and 0.98  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  for the individual specimens. These differences were found to be statistically significant ( $p < 0.001$ ) using the analysis of variance procedure.

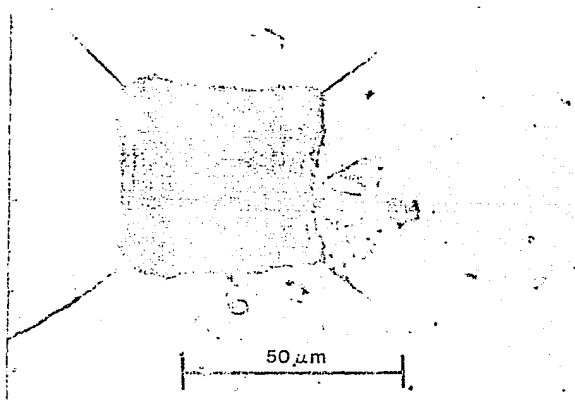


Fig. 3. Photomicrograph of lateral chipping associated with a Vickers indentation. This is indicative of high indentation forces and should be avoided for  $K_{Ic}$  testing.

## Discussion

The results demonstrated a significant increase in the elastic modulus-to-hardness ratio and fracture resistance of metal-ceramic crowns when compared to disks of porcelain. The difference is presumably due to compressive stresses induced in the porcelain during cooling. These stresses occur due to differences in cooling rates and coefficients of thermal expansion of the metal and porcelain components of the restorations, and they are a well-known strengthening mechanism.

The indentation technique appears to have considerable application in the evaluation of fracture properties of brittle dental materials. However, it has limitations. The protocol requires that the specimens be polished, removing the surface layer. Therefore the technique would not be expected to demonstrate differences in crack resistance due to surface phenomena, which may be important in the fracture resistance of dental porcelains.

The expression for  $K_{IC}$  assumes that the crack length is at equilibrium. This assumption was tested by comparing the 2 crack length measurements  $2c_1$  and  $2c_2$  made for a single indentation. ( $2c_1$  was the diameter measured first and  $2c_2$  the diameter measured second). As there was a small but statistically significant ( $p < 0.001$ ) difference (mean  $2c_1 = 103.1 \mu\text{m}$ ; mean  $2c_2 = 107.4 \mu\text{m}$ ) between the two measurements, there must be an interaction between crack length and time. This implies that a consistent time interval should be used when applying the technique.

Variations in experimental results can be expected in non-homogeneous materials. An adequate number of indentations should therefore be planned.

**Acknowledgements** - The authors would like to thank Dr. Katherine Faber, Associate Professor of Ceramic Engineering, The Ohio State University, for her assistance

Table 1. Mean elastic modulus-to-hardness ratio (E/H), crack length ( $c_0$ ) and fracture toughness ( $K_{IC}$ ) of dental porcelain and metal-ceramic crowns.

Form	E/H	$c_0$ $\mu\text{m}$	$K_{IC}$ MPa.m <sup>3/2</sup>
Crown	20.2	52	1.91
Disk	11.6	67	0.98

Table 2. Analysis of variance procedure. Dependent variable: elastic modulus-to-hardness ratio (E/H)

Source	df*	Mean square	F value	p†
Form	1	555.09	37.05	<0.001
Model	9	75.00	38.72	<0.001
Error	20	1.94		

\* degrees of freedom  
† statistical probability

Table 3. Analysis of variance procedure. Dependent variable: mean fracture toughness ( $K_{IC}$ )

Source	df*	Mean square	F value	p†
Form	1	19.51	92.82	<0.001
Model	9	2.35	100.38	<0.001
Error	80	0.02		

\* degrees of freedom  
† statistical probability

with the testing protocol, and Dr. William M. Johnston, Assistant Professor, The Ohio State University, College of Dentistry, for his statistical assistance. Supply of the materials used in the study by J. F. Jelenko and Vident is gratefully acknowledged. The study was supported by The Ohio State University, College of Dentistry.

## References

- Roberts JC, Powers JM, Craig RG. Fracture toughness and critical strain energy release rate of dental amalgam. *J Mater Sci* 1978; 13: 965-71.
- Lloyd CH, Adamson M. The fracture toughness ( $K_{IC}$ ) of amalgam. *J Oral Rehabil* 1985; 12: 59-68.
- Roberts JC, Powers JM, Craig RG. Fracture toughness of composite and unfilled restorative resins. *J Dent Res* 1977; 56: 748-53.
- Lloyd CH, Mitchell L. The fracture toughness of tooth coloured restorative materials. *J Oral Rehabil* 1984; 11: 257-72.
- Gegauff AG, Pryor HG. Fracture toughness of provisional resins for fixed prosthodontics. *J Prosthet Dent* 1987; 58: 23-9.
- El Mowaty OM, Watts DC. Fracture toughness of human dentin. *J Dent Res* 1986; 65: 677-81.
- Parqvist S. Occurrence of crack formation during Vickers indentation as a measure of the toughness of hard metals. *Arch Eisenhüttenwes* 1962; 33: 629-33.
- Anusavice KJ, Lee RB. Effect of firing temperature and water exposure on crack propagation in unglazed porcelain. *J Dent Res* 1985; 64: Abstr. 1092.
- Morena R, Lockwood PE, Fairhurst CW. Fracture toughness of commercial dental porcelains. *Dent Mater* 1986; 2: 58-62.
- Yoshimoto S, Nakajima N, Kubota A, Iwamoto T. Fracture toughness of posterior composite resin. *J Dent Res* 1985; 64: Abstr. 37.
- Marshall DB, Lawn BR. An indentation technique for measuring stresses in tempered glass surfaces. *J Am Ceramics Soc* 1977; 60: 86-7.
- Tomsia AP, Marshall DB, Pask JA. An indentation technique for measuring stresses at glass/metal interfaces. *J Dent Res* 1985; 64: Abstr. 476.
- Evans AG, Charles EA. Fracture toughness determinations by indentation. *J Am Ceramics Soc* 1976; 59: 371-2.
- Marion RH. In: Freiman SW, ed. *Fracture mechanics applied to brittle materials*. Philadelphia: ASTM Spec Tech Publ No. 678, 1979: 103-11.
- Anstis GR, Chantikul P, Lawn BR, Marshall DB. A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness. I. Direct crack measurements. *J Am Ceramics Soc* 1981; 64: 533-8.
- Lawn BR, Evans AG, Marshall DB. Elastic/plastic indentation damage in ceramics: the median/radial crack system. *J Am Ceramics Soc* 1980; 63: 574-81.
- Atora A, Marshall DB, Lawn BR, Swain MV. Indentation deformation/fracture of normal and anomalous glasses. *J Non-Crystal Solids* 1979; 31: 915-28.
- Rosenstiel SF. Linear firing shrinkage of metal-ceramic restorations. *Br Dent J* 1987; 162: 590-2.
- Marshall DB, Noma T, Evans AG. A simple method for determining elastic modulus-to-hardness ratios using Knoop indentation measurements. *Communications Am Ceramics Soc* 1982; C-175-C-176.
- Timoshenko SP, Goodier JN. *Theory of elasticity*. 2nd ed. New York: McGraw-Hill, 1951.

## Efecto del Tratamiento de Superficie sobre la Resistencia de Ligadura de Porcelana Grabada al (Agua Fuerte hacia el) Esmalte

Resumen- El propósito de este estudio fué evaluar el efecto de retención mecánica por enlace al agua fuerte y químico por superficies de porcelana silanizantes sobre sus resistencia-de ligadura de deformación hacia el esmalte grabado. Las contribuciones individuales de los dos procesos fueron comparadas con la resistencia de ligadura obtenida por el tratamiento combinado. El efecto de la aplicación de una pasta retenedora-colocada hacia la superficie de porcelana grabada fue examinado también antes y después de la re-grabación. Los 5 grupos fueron comparados entre porcelanas de sombra Mirage A<sub>2</sub> (N=25) y porcelana de sombra Mirage 65 (N=25). Después del tratamiento de superficie de porcelana y de resina ligada hacia esmalte grabado, los especímenes fueron termociclados 600 veces entre 5°C y 55°C y desligados en modo dividido. Los resultados indicaron que en total, la porcelana 65 de sombra Mirage fue del doble de lo fuerte de la porcelana de sombra Mirage A<sub>2</sub>. Sin embargo, los 5 grupos de tratamiento de cada sombra mostraron notable similitud, con la ligadura más alta alcanzada tanto por la grabación como por la silanización de la porcelana. La resistencia de ligadura de la grabación o de la silanización sola no fue significativa. El uso de una pasta de fijación-retenedora disminuyó la resistencia de ligadura, posiblemente por contaminación química. No hubo evidencia de obliteración física de las microporosidades sobre la su-

perficie grabada con el uso de un agente acoplador de silano o del fijador-retenedor si se eliminó completamente. Se concluyó que la óptima resistencia de ligadura de porcelana hacia el esmalte grabado se obtiene tanto por la grabación como por sinalicación de la superficie. Debe ejercerse precaución cuando se usa una pasta fijadora-retenedora basada en silicón. Se recomendó un estudio posterior.

Desde 1728, cuando Fauchard sugirió por primera vez el uso de porcelana, el arte y ciencia de cerámica en la odontología restaurativa ha evolucionado dentro de un revolucionario método para tratar estéticamente las necesidades dentales de una amplia variedad. Los empastes de porcelana y las coronas así como también el uso de revestimientos faciales de porcelana fueron reportados desde hace varias décadas. Aunque estéticamente satisfactorias, la naturaleza brillante de estas restauraciones tempranas de porcelana limitó su aplicación más amplia. En los 1950s, el oro se usó como una subestructura de reforzamiento seguido por la aplicación de McLean de subestructura cerámica de aluminio-alto para la dentaduras parciales fijas. Se ha hecho un progreso posterior con el desarrollo de un sistema inyectable de esencia de aluminio múltiple y más tarde una cerámica de vidrio moldeable. Las mejoradas propiedades físicas y el potencial de estéticas mejores están haciendo que las restauraciones que son completamente de cerámica aumenten en popularidad.

Solo recientemente todas estas restauraciones de cerámica es-

tán siendo tapadas con cementos convencionales tales como fosfato de Zinc y policarboxilato, y por eso requirieron la resistencia de la matriz de porcelana para resistir las fuerzas orales--normales. Aunque el advenimiento de la grabación con ácido hace posible la ligadura directa de la resina hacia el esmalte, las resinas compuestas tempranas experimentaron decoloración y significante desgaste. La promesa de estética semejante a la natural, estabilidad de color, resistencia al desgaste, y biocompatibilidad de la porcelana vidriada fue hecho realidad finalmente con la evolución de una ligadura confiable hacia la estructura del diente mediante la grabación de porcelana. Usando 7.5 % de ácido hidrofúorico en ocasiones de grabación variantes, Calamia y Simonsen demostraron que la resistencia de ligadura a la tensión--de la porcelana hacia la resina mejoró con un mayor tiempo de --grabación. La ligadura mecánica entre la porcelana grabada y la resina compuesta se reportó que era más fuerte que la resistencia cohesiva de los materiales individuales. La aplicación de un agente acoplador de silano sobre la porcelana grabada aumentó la resistencia de unión de la porcelana hacia la resina. Stangel --comparó la ligadura de la resina hacia la porcelana grabada y --sin grabar tratada con y sin un agente acoplador de silano. En--contraron que la superficie grabada tratada con silano proporcionó la mejor resistencia. En porcelana pulida, Newman encontró - que el uso de un agente acoplador de silano mejoró enormemente - la resistencia de ligadura de la resina de luten de soporte orto

dentico comparado con la aplicación sin silano. Wood y Díaz-Arnold apoyaron también estos descubrimientos cuando compararon la resistencia de ligadura dividida de la porcelana rugosa y de la porcelana vidriada intacta. Una superficie rugosa proporcionó significativamente mayor retención. Calamia investigó 4 porcelanas diferentes grabadas en diferentes concentraciones de ácido hidrofluórico por veces variantes y concluyó que para elevar al máximo la resistencia de ligadura de la porcelana grabada, deben usarse diferentes concentraciones para grabar y varias veces de grabación para porcelanas diferentes. Reportaron que las ligaduras hacia porcelanas feldespática fueron significativamente más fuertes que aquellas para la porcelana aluminosa. Se han investigado diferentes marcas de agentes acopladores de silano; existen significativas variaciones en las resistencias de ligadura entre algunas -- marcas propietarias de agentes acopladores de silano. La ligadura de resina es debilitada por la absorción de agua en la resina. También se ha reportado que el termociclamiento de los especímenes de porcelana ligada-resina debilitan significativamente la ligadura de resina. Sin embargo, la resistencia de ligadura después del termociclamiento corresponde más estrechamente al medio ambiente oral.

Conforme llega a establecerse la dependencia de la retención de la porcelana grabada hacia el diente, los empastes de cerámica y las coronas de revestimiento completo llegarán a ser posibles debido a sus estéticas superiores y mayor resistencia a la

fractura cuando son unidas con resina a los dientes. Sin embargo, como con muchas restauraciones fabricadas en el laboratorio, generalmente es necesario un procedimiento de intento antes de la cementación final, especialmente para restauraciones intracoronas y coronas de revestimiento completo. Un método recomendado de retención de la ligadura interna es el uso del Retenedor-Fijador, un sistema basado en 2 pastas de silicón que se aplica a la superficie interna de la restauración antes de que sea llevada en la cavidad. Es posible, sin embargo, que el uso de tales materiales puede afectar adversamente la superficie de porcelana grabada y por ésto su resistencia de ligadura hacia la estructura del diente. La pasta parecida al caucho puede ser retenida en las microporosidades de la porcelana grabada, o la superficie libre de energía de la porcelana grabada podría ser deteriorada por reacción química con algún componente de la pasta sometida a prueba. El residuo de la pasta no puede ser quitado por ultrasonificación y la pasta de silicón, la cual es pobremente reactiva, no puede ser disuelta fácilmente por grabación-ácida. A diferencia de las restauraciones de metal-grabadas, la superficie de porcelana tratada no puede sujetarse a temperaturas altas para quemar el residuo no deseado, debido a la posibilidad de vidriación sobre la superficie grabada.

Por eso, el propósito de este estudio fue evaluar el efecto de varios tratamientos de superficie sobre la resistencia de ligadura dividida de 2 sombras diferentes de porcelana grabada al-

esmalte. Las contribuciones individuales de retención micromecánica del proceso de grabación y la ligadura química desde la aplicación de silano fueron comparadas con la ligadura neta obtenida con el tratamiento combinado. También se evaluó el efecto de que se usara una pasta fijadora-retenedora basada en silicón con y sin re-grabación.

#### Materiales y Métodos

Veinticinco varillas cilíndricas (2.5 mm de diámetro) de sombra Mirage A<sub>2</sub> y sombra Mirage 65 (experimental) fueron fabricadas para el estudio por un laboratorio dental (Myrons Dental Lab, Kansas City, KS, USA), siguiendo las direcciones del fabricante. El fabricante declaró que la sombra 65 contiene un pigmento de sombra de porcelana que no estuvo disponible previamente. Los extremos de las varillas fueron apoyados perpendiculares a su eje largo y las muestras en cada grupo de sombras fueron divididas igualmente por una selección al azar dentro de 5 grupos, proporcionando un total de 10 grupos (N=50). Los 5 subgrupos de cada sombra fueron tratados como se describió más tarde. Cincuenta molares humanos sin caries, extraídos recientemente, se almacenaron en agua destilada con 0.1 % de timol, se limpiaron completamente, y una superficie lisa de la corona seleccionada al azar, apartada de la oclusal, fue aplanada ligeramente con una cepilladora. Los dientes fueron montados en anillos de fenol con acrílico en recipientes, de modo que la superficie aplanada era más superior y paralela con la base del anillo (Fig. 1). La superficie -



fué pulida en húmedo con un papel de silicón de 600 granos y se limpió con una pasta líquida de piedra pómez en agua. Fueron asignados al azar dentro de 10 grupos de 5 dientes cada uno. El esmalte fué grabado por 60 seg. con 37 por ciento de gel de ácido ortofosfórico, enjuagado completamente con agua y secado con aire libre de aceite. Se aplicó una resina de ligadura sin llenar y se dejó hasta que quedara una lámina delgada.

Los extremos basales de las varillas de porcelana en los 5 grupos de cada sombra fueron tratados de la siguiente manera:

Grupo 1. La superficie de porcelana fue tratada con Grabación al Agua Fuerte Superior durante 90 seg, y se enjuago con agua y se secó con aire. Se aplicó una resina-con humedad sin llenar y se dejó delgada, seguido por una capa de resina lutea llena foto-curada (sombra A<sub>4</sub>, Instrumentos de Ligadura Dental Cameleon). La varilla de porcelana se colocó sobre el esmalte grabado bajo una carga estática de 155g (aproximadamente 0.24 MPa) y el sitio de ligadura fue curado a la luz desde 3 direcciones por 30 seg. cada una.

Grupo 2. La varilla de porcelana fue grabada como se describió arriba. El Facilitador de Ligadura, un agente acoplador de silano (cantidades iguales de partes A y B premezcladas 30 min antes) fue aplicado uniformemente sobre la superficie grabada y se dejó que secase y reaccionara por 3 min. La resina húmeda sin llenar y la resina llena con lutea fueron aplicadas entonces secuencialmente y la varilla de porcelana unida al esmalte grabado

como se describió arriba.

Grupo 3. La varilla de porcelana fue grabada como antes. Aumentos iguales de Base Retenedora-Fijadora y el catalizador fueron mezclados y aplicados a la superficie grabada de la varilla. La superficie tratada se colocó sobre una lámina de vidrio plano y se cargó bajo la carga estática de 155g hasta que la pasta a prueba polimerizó. La delgada película de la pasta se quitó entonces rápidamente y el Facilitador de Ligadura se aplicó y se dejó que se secara por 3 min. La resina sin llenar y el cemento de luten fueron aplicados entonces hacia la superficie tratada y la varilla de porcelana fue unida hacia el esmalte grabado.

Grupo 4. La varilla de porcelana fue grabada como se señaló arriba y se aplicó el Facilitador de Ligadura. Después de 3 min. se aplicó una delgada película de pasta Fijadora-Retenedora mezclada y se dejó polimerizar bajo la carga estática de 155g y luego se quitó. La superficie de porcelana tratada fue re-grabada entonces por 90 seg. con Super Etch, se enjuagó perfectamente y se secó. El facilitador de Ligadura fue reaplicado y se dejó que reaccionara por 3 min., seguido por resina sin llenar y resina de luten. La varilla fue ligada entonces hacia el esmalte grabado bajo la carga de 155g.

Grupo 5. Las varillas de porcelana fueron recocidas para producir una superficie vítreosa. La superficie no fue grabada, pero se trató con Facilitador de Ligadura por 3 min., el cual estaba premezclado. La resina húmeda sin llenar y la resina de luten --

llena fueron aplicadas y la varrilla se unió hacia el esmalte -- grabada como se indicó antes. Todos los tratamientos anteriores -- se hicieron al azar, mientras que se mantuvo la consistencia de cada tipo de procedimiento. El exceso de resplandor de la resina -- alrededor del sitio de ligadura fue eliminado cuidadosamente con una fresa de corte en una pieza manual de velocidad lenta. Se fabricaron muestras adicionales en cada grupo y se trataron como -- antes, pero no se unieron, para la evaluación de exploración microscópica.

Los 50 especímenes ligados fueron almacenados entonces en agua destilada a 37°C por 24 hrs. para permitir que la delgada capa -- de resina se saturara parcialmente con agua. Un mayor tiempo de almacenamiento podría haber permitido la completa expansión higroscópica de la resina; sin embargo, el intento de este estudio fue estudiar la resistencia de ligadura temprana de la porcelana grabada de resina de luten hacia el esmalte como un resultado del ciclaje termal. Estas fueron entonces termocicladas a 5° y 55°C por 600 ciclos con un tiempo de extensión en cada baño de 28 seg. Después del termociclaje los especímenes fueron montados en un recipiente especial sobre la Máquina de Prueba Universal Instron (Fig. 1) y las varillas de porcelana se desligaron bajo una fuerza de separación en una velocidad de cruce delantero de 0.05 cm/min. La resistencia de ligadura fue calculada en unidades SI (MPa) y un valor promedio calculado para cada uno de los 5 grupos de las 2 sombras de porcelana. Se hizo el análisis estadístico --

(procedimientos GIM, SAS) y se tabularon los resultados.

## Resultados

El resumen Anova es enumerado en la Tabla 1. La sombras de porcelana y los métodos de tratamiento mostraron diferencias significantes ( $p < 0.05$ ) las interacciones no fueron significantes. Se notó que la resistencia de ligadura promedio de todos los 5 - grupos de sombra  $A_2$  (9.5 MPa) fue de aproximadamente la mitad de la de la sombra 65 (17.1 MPa).

El efecto de los tratamientos de superficie en la porcelana - resultó en significantes variaciones en su resistencia de ligadura dividida promedio hacia el esmalte, como se refleja en la Fig 2. El grupo 2 (29.8 MPa) fue obviamente el más fuerte, excediendo al Grupo 3 (19.4 MPa) por 50 %. El Grupo 4 (13.4 MPa) demostró menos de la mitad de resistencia de ligadura del grupo 2. El grupo 1 tuvo una resistencia de ligadura promedio de 3.4 MPa, mientras que la resistencia de ligadura del Grupo 5 (0.5 MPa) fue casi sin importancia. Los valores de ligadura cayeron dentro de 3 agrupamientos Duncan distintos (Tabla 2). El Grupo 2 fue -- significativamente diferente de todos los otros, mientras que -- los grupos 3 y 4 fueron diferentes de los grupos 1 y 5, pero no de cada uno de los otros. Los grupos 1 y 5 no fueron diferentes estadísticamente. El patrón de distribución de las resistencias de ligadura y los agrupamientos Duncan fueron estrechamente duplicados en ambas sombras de porcelana, con valores de ligadura en la sombra  $A_2$  siendo usualmente de la mitad de los de la som-

bra 65 (Figs 3, 4)

La micrografía de exploración electrónica mostró que la porcelana grabada proporcionó una buena superficie de retención comparado con una superficie vidriosa (Figs. 5, 9). Las microporosidades de superficie no fueron obstruidas en ningún modo por la aplicación de una agente silanizante (Fig. 6). El efecto de usar una pasta fijadora-retenedora y subsecuentemente de re-grabar la superficie tratada no fue aparente rápidamente en el SEM, excepto por el oscurecimiento del área de superficie microretentiva grabada por que se dejó inadvertidamente algo de la pasta sobre la superficie (Figs. 7, 8). La adaptación de la resina de luten hacia la porcelana grabada fue excelente, evidenciado así en las Figs. 10, y 11.

#### Discusión

La uniformidad en la distribución de la resistencia de ligadura observada para las 2 sombras de porcelana evaluadas en este estudio deja poca duda en cuanto al efecto de los tratamientos respectivos. La resistencia de ligadura de los 5 grupos en la sombra A<sub>2</sub>, aunque no exactamente en la mitad de la de los grupos respectivos en la sombra 65, mostró una similitud muy estrecha. La significativa diferencia en la resistencia de ligadura neta entre las 2 sombras podría ser atribuida a diferencias de composición en la porcelana. Puesto que la porcelana está compuesta de una matriz de base feldespática y de partículas de cuarzo como llenadores, es posible que una variación en los pigmentos (óxidos

de metal) podría afectar la reactividad de la porcelana feldes - pática, permitiendo que ésta sea grabada más preferencialmente-- que las partículas de cuarzo. La grabación más profunda creada - así puede aumentar la penetración de resina y por ésto su resis- tencia de ligadura.

El grupo control con la porcelana grabada y silanizada única- mente (Grupo 2) es claramente superior comparado al uso subsecue- te de una pasta fijadora-retenedora (Grupo 3) sobre la superfi- cie grabada y silanizada. Sin embargo, contrario a las expecta- ciones, la regrabación de la superficie tratada con el Fijador - Retenedor (Grupo 4) no mejoró la resistencia de ligadura sobre- el grupo 3. Desde las micrografías SEM, se notó que no hay una - apariencia obvia de microporosidades sobre la superficie re-gra- bada (Fig. 8). Es razonable teorizar que posiblemente hay una al- teración química de la superficie de porcelana grabada cuando se aplica la pasta fijadora-retenedora (Grupo 3), y ésta superficie contaminada no es mejorada por la reaplicación de la solución de grabación de ácido hidrofúrico (Grupo 4). No se comprende cla- ramente el mecanismo de acción exacto.

La contribución de las microporosidades físicas en la super- ficie grabada, sin sinalizar, (Grupo 1) es aproximadamente del- 10 % de la resistencia de ligadura total demostrada en el grupo 2, mientras que la ligadura química afecta por el agente acopla- dor de silano sólo es casi sin importancia. Sin embargo, la com- binación de los 2 factores (Grupo 2) parece que actúa sinérgi-

camente, mejorando significativamente la resistencia de ligadura, en tanto que la superficie no haya sido contaminada por una pasta basada en silicón. Esta facilitación podría deberse a la acción química del agente acoplador de silano sobre la superficie altamente energizada de la porcelana grabada.

Las micrografías SEM (Figs. 6-8) de la superficie grabada y silanizada mostraron un efecto insignificante de la aplicación de silano sobre la superficie grabada comparado con la topografía observada en una superficie grabada plana (Fig. 5). Una cubierta de silano sobre la superficie vidriosa tampoco fue visible distintamente, debido a la falta de morfología de la superficie sobre la superficie sin grabar (Fig. 9). Áreas aisladas de pasta fijadora-retenedora retenida inadvertidamente pudo ser observada en algunos especímenes grabados (Fig. 7). Los especímenes que fueron re-grabados después de usar la pasta no demostraron oscurecimiento evidente de las microporosidades de la superficie (Fig. 8).

Por eso puede señalarse tentativamente que la grabación-ácida de una superficie de porcelana por ácido hidrofluórico seguido por la aplicación de un agente acoplador de silano proporciona la superficie óptima para la ligadura de la resina de estas restauraciones hacia la estructura del diente. La contaminación de la superficie de porcelana grabada por el uso de una pasta fijadora-retenedora parece ser perjudicial para esta ligadura, la cual no es mejorada por la re-grabación de la superficie. Las

contribuciones individuales de las microporosidades físicas y la acción química del agente de acoplamiento de silano no son grandes. Aunque, actúan juntas, la ligadura es enormemente favorecida. Sin embargo, las declaraciones concluyentes pueden ser posibles únicamente después de la investigación futura en esta área.

#### Conclusiones

El efecto sobre la resistencia de ligadura dividida de varios tratamientos de superficie sobre porcelana unida hacia esmalte grabado fue estudiado. Se comparó una sombra disponible comercialmente (sombra A<sub>2</sub>) con una experimental fabricada por un laboratorio dental usando el sistema de porcelana Kirage.

Se encontró que la óptima resistencia de ligadura dividida hacia el esmalte grabado se alcanza por la grabación de la superficie de porcelana y aplicando un agente de silanización antes de la ligadura con el cemento de resina lutea. El uso de una pasta fijadora-retenedora basada en silicón parece contaminar la superficie de porcelana y reduce su resistencia de ligadura, el efecto del cual no puede ser invertido mediante la re-grabación de la superficie tratada. Ninguna de las contribuciones de las microporosidades físicas en la superficie de porcelana grabada ni la acción química del silano sobre una superficie sin grabar fueron significantes estadísticamente. Las micrografías SEM fracasaron para proporcionar datos definitivos sobre el mecanismo de acción de los agentes individuales. Se recomendó un estudio posterior para ayudar a establecer un protocolo estándar en el manejo de las restauraciones de porcelana ligadas a dientes grabados.



# Effect of surface treatment on etched porcelain bond strength to enamel

J. Sheth, M. Jensen, D. Tolliver  
Center for Clinical Studies, Dows Institute for  
Dental Research, College of Dentistry, University  
of Iowa, Iowa City, Iowa, USA

Sheth J, Jensen M, Tolliver D. Effect of surface treatment on etched porcelain bond strength to enamel. *Dent Mater* 1988; 4: 328-337.

**Abstract** - The purpose of this study was to evaluate the effect of mechanical retention by etching and chemical bonding by silanizing porcelain surfaces on their shear bond strength to etched enamel. The individual contributions of the two processes were compared with the bond strength obtained by the combined treatment. The effect of applying fit-checker paste to etched porcelain surface was also examined before and after re-etching. The 5 groups were compared between Mirage shade A<sub>2</sub> (N = 25) and Mirage shade 65 (N = 25) porcelains. Following surface treatment of porcelain and resin bonding to etched enamel, the specimens were thermocycled 600 times between 5° and 55°C and debonded in shear mode. Results indicated that, overall, Mirage shade 65 porcelain was twice as strong as Mirage shade A<sub>2</sub>. However, the 5 treatment groups for each shade showed remarkable similarity, with the highest bond achieved by both etching and silanizing the porcelain. The bond strength from etching or silanizing alone was not significant. Use of a fit-checker paste lowered the bond strength, possibly by chemical contamination. There was no evidence of physical obliteration of the microporosities on the etched surface with the use of a silane coupling agent or the fit-checker if removed completely. It was concluded that optimum bond strength of porcelain to etched enamel is obtained by both etching and silanizing the surface. Caution should be exercised when using a silicone-based fit-checker paste. Further study is recommended.

**Key words:** etched porcelain; bond strength; silane coupling; surface contamination; fit-checker paste.

J. Sheth B.D.S., M.S., Center for Clinical Studies, College of Dentistry, University of Iowa, Iowa City, IA 52242, USA.

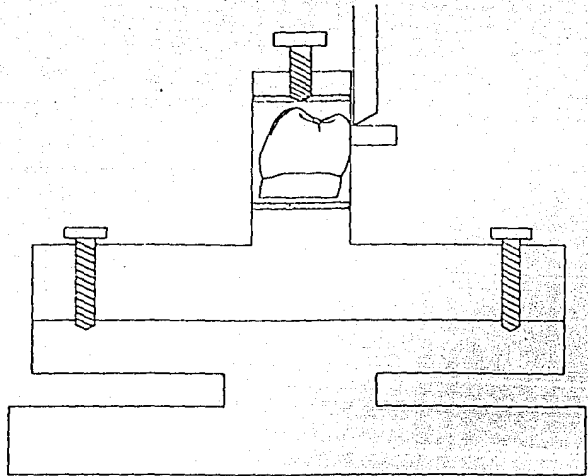
Received August 31, 1987; accepted February 25, 1988.

Since 1728, when Fauchard (1) first suggested the use of porcelain, the art and science of ceramics in restorative dentistry has evolved into a revolutionary method for esthetically treating dental needs of a wide variety. Porcelain inlays (2) and crowns (3) as well as the use of porcelain facial veneers (4) were reported several decades ago. Although esthetically satisfactory, the brittle nature of these early porcelain restorations limited their wider application. In the 1950s, gold was used as a reinforcing understructure (5) followed by Melcan's (6) application of high-alumina ceramic substructure for fixed partial dentures. Further progress has been made with the development of an injectable multiple aluminum core system (7) and later, a castable glass ceramic (8). The improved physical properties and the potential for better esthetics are making the all-ceramic restoration increasingly popular (9).

Until recently all of these ceramic restorations were being luted with conventional cements such as zinc phosphate and polycarboxylate, and therefore required the strength of the porcelain inlay to withstand normal oral forces. Although the advent of acid-etching made possible the direct bonding of resin to enamel (10), the early composite resins experienced discoloration and significant wear. The promise of life-like esthetics, color stability, wear resistance and biocompatibility of glazed porcelain was finally realized with the evolution of a reliable bond to tooth structure by etching the porcelain. Using 7.5% hydrofluoric acid at varying etch times, Calamia & Simonsen (11) demonstrated that the tensile bond strength of porcelain to resin improved with longer etching time. The mechanical bond between etched porcelain and composite resin was reportedly stronger than the cohesive

strength of the individual materials (11, 12). The application of a silane coupling agent over etched porcelain increased the bond strength of porcelain to resin even further (13). Stangel et al. (14) compared the resin bond to etched and unetched porcelain treated with and without a silane coupling agent. They found that the etched surface treated with silane provided the best strength. On polished porcelain, Newman et al. (15) found that the use of the silane coupling agent greatly improved the bond strength of orthodontic bracket luting resin compared with no silane application. Wood et al. (16) and Diaz-Arnold et al. (17) also supported these findings when comparing shear bond strength of roughened porcelain and intact glazed porcelain. A roughened surface provided significantly greater retention. Calamia et al. (18) investigated 4 different porcelains etched at different concentrations of

Fig. 1. Schematic design for shear bond strength testing of the bonded assembly.



hydrofluoric acid for varying times and concluded that to maximize bond strength of etched porcelain, different etchant concentrations and etching times must be used for different porcelains. They reported that bonds to feldspathic porcelain were significantly stronger than those to aluminous porcelain. Different brands of silane coupling agents have also been investigated; significant variations in bond strengths exist between some proprietary brands of silane coupling agents. The resin bond is weakened by water absorption in the resin (19, 20). Thermocycling the resin-porcelain bonded specimens has also been reported to weaken the resin bond significantly. (21) However, bond strength after thermocycling more closely matches the oral environment.

As the dependability of the retention of etched porcelain to tooth became established (14), ceramic inlays (15, 16) and full-veneer crowns (17) became possible due to their superior esthetics and greater fracture resistance when bonded to teeth with resin. However, as with most laboratory fabricated restorations, a try-in procedure is generally necessary before final cementation, especially for intracoronal restorations and full veneer crowns. A recommended method of checking for internal binding is with the use of Fit

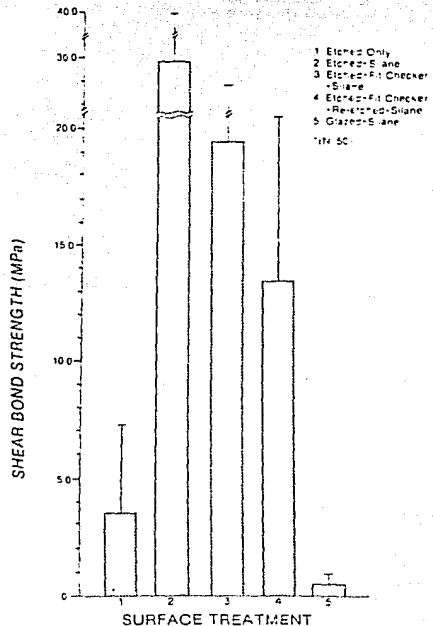


Fig. 2. Net effect of surface treatments on shear bond strength of both porcelains to etched enamel.

Checker (G. C. Dental Products), a two-paste silicone-based system that is applied to the internal surface of the restoration before being tried in the cavity (18). It is possible, however, that the use of such materials may adversely affect the etched porcelain surface and hence its bond strength to the tooth structure. The rubbery paste may be retained in the microporosities of the etched porcelain, or the free surface energy of the etched porcelain could be impaired by chemical reaction with some component of the try-in paste. The paste residue may not be removed by ultrasonification and silicone paste, which is poorly reactive, cannot be easily dissolved by acid-etching. Unlike etched-metal restorations, the treated porcelain surface cannot be subjected to high temperatures to burn off the unwanted residue, due to the possibility of glazing-over the etched surface.

The purpose of this study, therefore, was to evaluate the effect of various

Table 1. ANOVA summary table.

Source	df	S.S.	F-value	Pr>F
Porcelains	1	74770	12.71*	0.0010
Treatments	4	595162	25.29*	0.0001
Porcelains* Treatments	4	38289	1.63	0.1863

\*Significant at  $p < 0.05$ .

Table 2. Net bond strength and Duncan grouping for the effects of surface treatments on shear bond strength (MPa) of both porcelains to etched enamel

Treatment groups	N	Mean (SD)	Duncan* groupings
2	10	29.8 (9.4)	A
3	10	19.4 (9.4)	B
4	10	13.4 (13.3)	B
1	10	3.4 (3.8)	C
5	10	0.5 (0.4)	C

\*Means with the same letters are not significantly different.

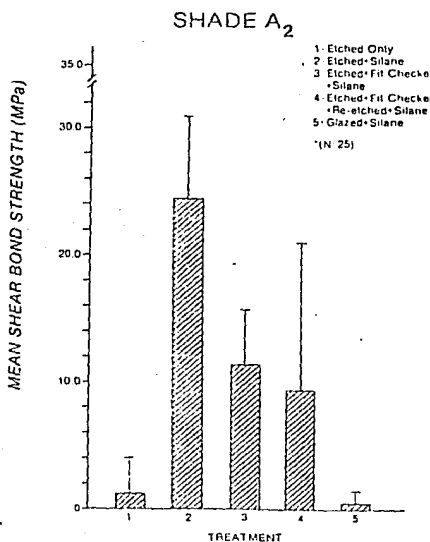


Fig. 3. Effect of surface treatments on shear bond strength of shade A<sub>2</sub> (Mirage) porcelain to etched enamel.

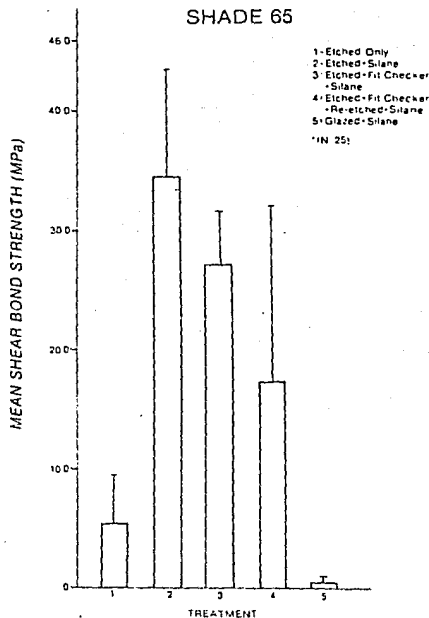
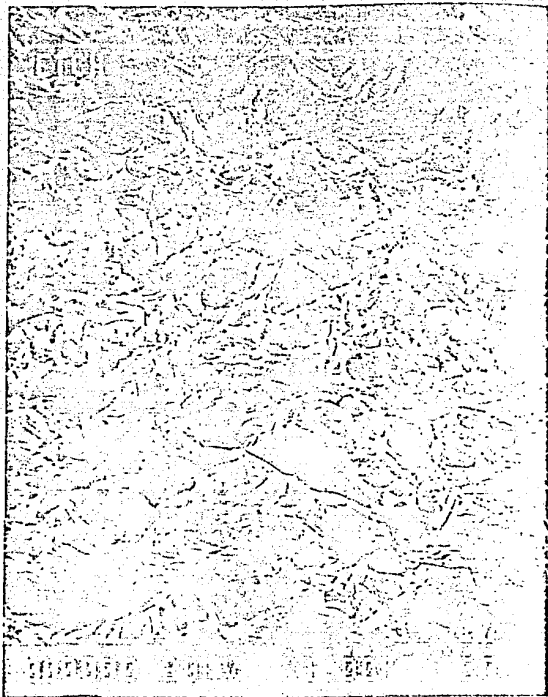


Fig. 4. Effect of surface treatment on bond strength of shade 65 (Mirage) porcelain to etched enamel.

Fig. 5. SEM of an etched porcelain showing good retentive surface.



surface treatments on the shear bond strength of 2 different shades of etched porcelain to enamel. The individual contributions of micromechanical retention from the etching process and the chemical bonding from the silane application were compared with the net bond obtained with the combined treatment. The effect of using a silicone-based fit-checker paste with and without re-etching was also evaluated.

#### Material and methods

Twenty-five cylindrical rods (2.5 mm diameter) each, of Mirage shade A2 and Mirage shade 65 (experimental) (Chameleon Dental Products, Kansas

City, KS, USA) were fabricated for the study by a dental laboratory (Myron Dental Lab, Kansas City, KS, USA) following the manufacturer's directions. The manufacturer claims that shade A2 contains a pigment of porcelain that is not previously available. The ends of the rods were ground perpendicular to the long axis and the samples in each shade group were then equally divided by random selection into 5 groups, providing a total of 10 groups ( $N = 50$ ). The 5 subgroups for each shade were treated as described later.

Thirty-one human, freshly extracted human molars stored in distilled water with 1% phenol were thoroughly cleaned and 20 randomly selected

smooth surface on the crown, other than the occlusal, was flattened lightly on a model trimmer. The teeth were mounted in phenol rings (Buehler, Evanston, IL, USA) with tray acrylic, such that the flattened surface was uppermost and parallel with the base of the ring (Fig. 1). The surface was de-pollished through 600-grit silicon-carbide paper and cleaned with a slurry of pumice in water. They were randomly assigned into 10 groups of 5 teeth each. The enamel was etched for 60 s with 37% orthophosphoric acid gel, thoroughly rinsed with water and dried with oil-free air. An unfilled bonding resin (Chameleon Dental Bonding Kit, Chameleon Dental Products) was applied and blown to a thin layer.



Fig. 6. SEM of a silanized etched porcelain surface. Note that the silane coupling agent does not obstruct the retentive surface.

The ground ends of the porcelain rods in the 5 groups of each shade were treated in the following manner:

**Group 1.** The porcelain surface was treated with Super Etch (Chameleon Dental Products) for 90 s and rinsed with water and air-dried. Unfilled wetting resin (Chameleon Dental Bonding Kit) was applied and blown thin, followed by a layer of photo-cured filled-luting resin (shade A4, Chameleon Dental Bonding Kit). The porcelain rod was placed onto the etched enamel under a 155 g (approx 0.24 MPa) static load and the bond site was light-cured from 3 directions for 30 s each.

**Group 2.** The porcelain rod was etched as described above. Bond Enhancer (Chameleon Dental Bonding Kit), a silane coupling agent (equal

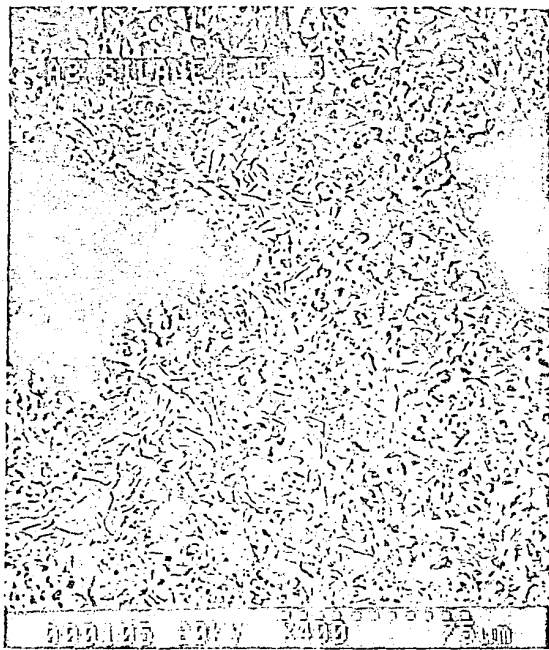
amounts of parts A and B premixed 30 min earlier), was applied evenly on the etched surface and allowed to dry and react for 3 min. Unfilled wetting resin and filled luting resin (Chameleon Dental Bonding Kit) were then sequentially applied and the porcelain rod bonded to the etched enamel as described above.

**Group 3.** The porcelain rod was etched as before. Equal increments of Fit Checker Base and Catalyst (G. C. Dental, Japan) were mixed and applied to the etched surface of the rod. The treated surface was placed on a flat glass slide and loaded under the 155 g static load until the try-in paste polymerized. The thin film of the paste was then rapidly peeled off and the premixed Bond Enhancer was applied and

allowed to dry for 3 min. The unfilled resin and luting cement (Chameleon Dental Bonding Kit) were then applied to the treated surface and the porcelain rod was bonded to the etched enamel.

**Group 4.** The porcelain rod was etched as above and premixed Bond Enhancer was applied. After 3 min a thin film of mixed Fit Checker paste was applied and allowed to polymerize under the 155-g static load and then pecked off. The treated porcelain surface was then re-etched for 90 s with Super Etch, rinsed well and dried. Bond Enhancer was reapplied and allowed to react for 3 min, followed by unfilled resin and luting resin (Chameleon Dental Bonding Kit). The rod was then bonded to the etched enamel under the 155-g load.

Fig. 7. SEM of fit-checker-treated surface depicting the remnants of the peeled-off paste fit-checker retained on the etched surface.



**Group 5.** The porcelain rods were refired to produce a glazed surface. The surface was not etched, but treated with premixed Bond Enhancer for 3 min. Unfilled wetting resin and filled luting resin (Chameleon Dental Bonding Kit) were applied and the rod was bonded to etched enamel, as above.

All above treatments were done randomly, while maintaining consistency for each type of procedure. The excess flash of resin around the bond site was carefully removed with an end cutting bur in a slow-speed handpiece. Additional samples in each group were fabricated and treated as above, but not bonded, for scanning microscope evaluation.

The 50 bonded specimens were then stored in distilled water at 37°C for 24 h to allow the thin resin layer to partially saturate with water. A longer storage time would have allowed complete hygroscopic expansion of the resin; how-

ever, the intent of this study was to study the early bond strength of resin-luted etched porcelain to enamel as a result of thermal cycling. They were then thermocycled at 5° and 55°C for 600 cycles with a dwelling time in each bath of 28 s. Following thermocycling, the specimens were mounted in a special jig on the Instron Universal Testing Machine (Fig. 1) and the porcelain rods debonded under a shear force at a cross-head speed of 0.05 cm/min. The bond strength was calculated in SI units (MPa) and a mean value calculated for each of the 5 groups of the 2 shades of porcelain. Statistical analysis was done (GLM procedures, SAS) and the results tabulated.

## Results

The ANOVA summary is listed in Table 1. The shades of porcelain and

treatment methods showed significant differences ( $p < 0.05$ ). The interactions were not significant. The mean bond strength of all 5 groups for shade A2 (9.5 MPa) was noted to be approximately half that of shade 65 (17.1 MPa).

The effect of the surface treatments on the porcelain resulted in significant variations in their mean shear bond strength to enamel, as depicted in Fig. 2. Group 2 (29.8 MPa) was obviously the strongest, exceeding Group 3 (19.4 MPa) by 50%. Group 4 (13.4 MPa) demonstrated less than half the bond strength of Group 2. Group 1 had a mean bond strength of 3.4 MPa, while the bond strength of Group 5 (0.5 MPa) was almost negligible. The bond values fell into 3 distinct Duncan groupings (Table 2). Group 2 was significantly different from all others, while Groups 3 and 4 were different from Groups 1 and 5, but not from each

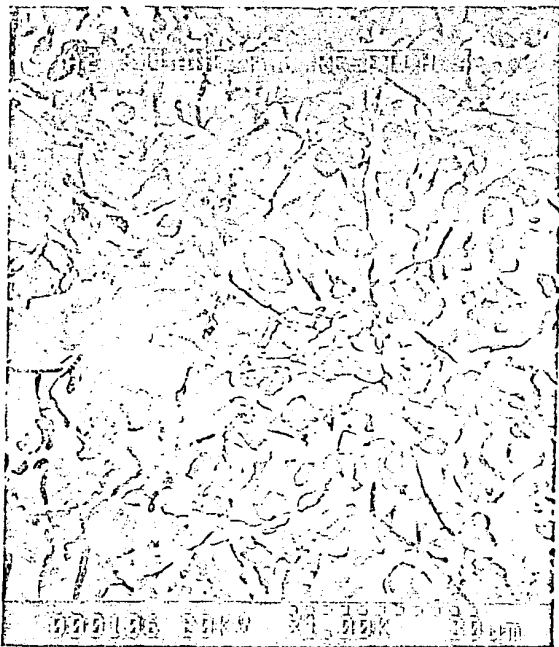


Fig. 8. SEM of a re-etched surface following the application of a fit-checker paste. There is minimal loss of surface detail.

other. Groups 1 and 5 were not statistically different. The pattern of distribution of bond strengths and Duncan groupings were closely duplicated in both shades of porcelain, with bond values in shade A2 usually being half that of shade 65 (Figs. 3, 4).

Scanning electron microscopy showed that etched porcelain provided a good retentive surface compared with a glazed surface (Figs. 5, 9). The surface microporosities were not obstructed in any way by the application of a silanizing agent (Fig. 6). The effects of using a fit-checker paste and subsequently re-etching the treated surface was not readily apparent on SEM, except for the obscuring of the etched microretentive surface area by inadvertently allowing some of the paste to remain on the surface (Fig. 7, 8). The adaptation of luting resin to etched por-

celain was excellent, as evidenced in Figs. 10 and 11.

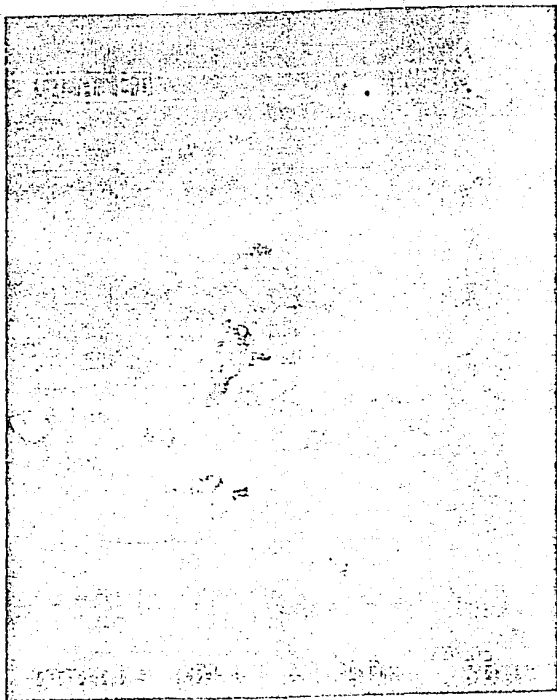
#### Discussion

The uniformity in the distribution of bond strengths observed for the 2 shades of porcelain evaluated in this study leaves little doubt as to the effect of the respective treatments. The bond strength for the 5 groups in shade A2, although not exactly half that of the respective groups in shade 65, showed a very close similarity. The significant difference in net bond strength between the two shades could be attributed to compositional differences in porcelain. Since porcelain is composed of a feldspathic ground matrix and quartz particles as fillers, it is possible

that a variation in pigments (metal oxides) would affect the reactivity of the feldspathic porcelain, allowing it to be more preferentially etched than the quartz particles. The more profound etch thus created may increase resin penetration and hence its bond strength.

The control group with the porcelain etched and silanized only (Group 2) is clearly superior compared to the subsequent use of a fit-checker paste (Group 3) on the etched and silanized surface. Contrary to expectations, however, the re-etching of the Fit Checker-treated surface (Group 4) did not improve the bond strength over Group 3. From the SEM micrographs, it is noted that there is no obvious blunting of microporosities on the re-etched surface (Fig. 8). It is thus reasonable to theorize that there is possibly a chemical

Fig. 9. SEM of a glazed and silanized porcelain demonstrating the absence of surface microporosities.



alteration of the etched porcelain surface when the fit-checker paste (Group 3) is applied, and this contaminated surface is not improved by the reapplication of the hydrofluoric acid etchant solution (Group 4). The exact mechanism of action is not clearly understood.

The contribution of the physical microporosities in the nonsilanized, etched surface (Group 1) is approximately 10% of the total bond strength demonstrated in Group 2, while the chemical bonding effected by the silane coupling agent alone is almost negligible. However, the combination of the two factors (Group 2) seems to act synergistically, by significantly improving the bond strength, as long as the surface has not been contaminated by a silicone-based paste. This enhancement could be due to the chemical action of

the silane coupling agent on the highly energized surface of the etched porcelain.

SEM micrographs (Fig. 6-8) of the etched and silanized surface showed an insignificant effect of the silane application on the etched surface compared with the topography observed in a plain etched surface (Fig. 5). A silane coating on the glazed surface was also not distinctly visible, due to the lack of surface morphology on the unetched surface (Fig. 9). Isolated areas of inadvertently retained fit-checker paste could be observed on some etched specimens (Fig. 7). Specimens that were re-etched after using the paste demonstrated no evident obscuring of surface microporosities (Fig. 8).

It can therefore be tentatively stated that the acid-etching of a porcelain surface by hydrofluoric acid followed by

the application of a silane coupling agent provides the optimum surface for the resin bonding of these restorations to the tooth structure. Contamination of the etched porcelain surface by the use of a fit-checker paste seems to be detrimental to this bond, which is not improved by the re-etching of the surface. The individual contribution of the physical microporosities and the chemical action of the silane coupling agent are not large. Acting together, though, the bond is greatly enhanced. Conclusive statements, however, may be possible only after further research in this area.

#### Conclusions

The effect on shear bond strength of various surface treatments on porcelain bonded to etched enamel was studied.



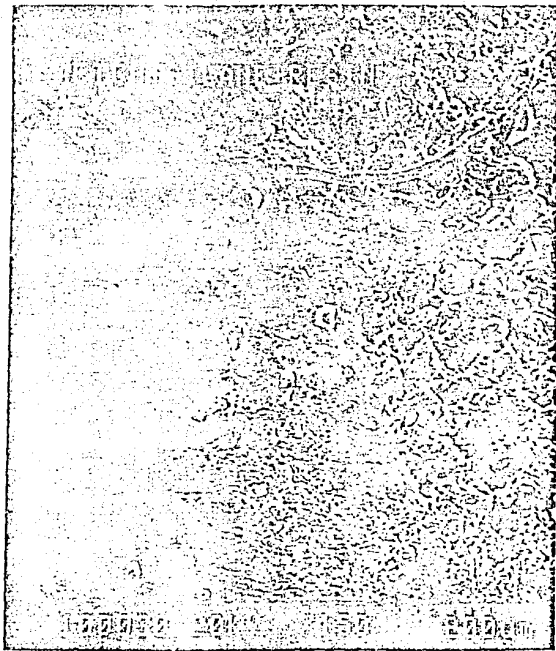


Fig. 10. SEM of luting resin applied over an etched and silanized porcelain surface.

A commercially available shade (shade A2) was compared with an experimental one (shade 65) fabricated by a dental laboratory using the Mirage porcelain system.

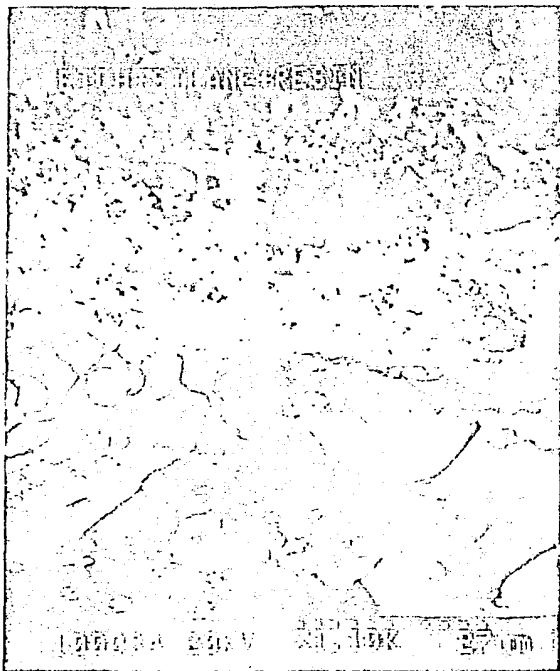
It was found that optimum shear bond strength to etched enamel is achieved by etching the porcelain surface and applying a silanizing agent prior to bonding with luting resin cement. The use of a silicone-based fit-checker paste seems to contaminate the porcelain surface and reduce its bond strength, the effect of which cannot be reversed by re-etching the treated surface. Neither the contributions of the physical microporosities in the etched porcelain surface nor the chemical action of the silane on an unetched surface were statistically significant. SEM micrographs failed to provide definite data on the mechanism of action of the individual agents. Further study is recommended to help establish a standard

protocol in the management of porcelain restorations bonded to etched tooth structure.

#### References

1. Jones DW. Development of dental ceramics: an historical perspective. *Dent Clin North Am* 1983; 29(4): 621.
2. Emswore JB. Porcelain dental work. *Br J Dent Sci* 1900; 43: 547.
3. Wells JG. The evolution of the artificial crown. *Dent Sci J* 1901; 44: 540.
4. Pincus CL. Building mouth personality. *J Cal Dent Assoc* 1938; 14: 125.
5. Dunsworth FD. Porcelain fused to gold. *J Prosthet Dent* 1958; 8: 635.
6. McLean JW. Higher strength porcelain for crown and bridge work. *Br Dent J* 1965; 119: 268.
7. Sozio RB, Riley RJ. The shrink free ceramic crown. *J Prosthet Dent* 1983; 70(2): 181.
8. Adair PJ, Grossman DG. The castable ceramic crown. *Int J Periodont Dent* 1984; 4(2): 33.
9. Council on Dental Materials, Instruments and Equipment. Association report on recent developments in materials and processes for ceramic crowns. *J Am Dent Assoc* 1985; 110: 548.
10. Buonocore MG. A simple method of increasing the adhesion of acrylic filling material to enamel surfaces. *J Dent Res* 1955; 34: 849.
11. Simonsen RJ, Calamia JR. Tensile bond strength of etched porcelain. *J Dent Res* 1985; 64: Abstr. #1154.
12. Calamia JR. Etched porcelain facial veneers: a cost-effective treatment modality based on scientific and clinical evidence. *NY J Dent* 1985; 53(6): 255.
13. Calamia JR, Simonsen RJ. Effect of coupling agents on bond strength of etched porcelain. *J Dent Res* 1984; 63: Abstr. #79.
14. Stangel I, Nathanson D, Hsu CS. Shear strength of the composite bond to etched porcelain. *J Dent Res* 1987; 66(9): 1460.

Fig. 11. SEM of a fracture through the interface between luting resin and etched porcelain. Note the good adaptation of resin to porcelain.



15. Newman SM, Pressler KB, Grenadier MR: Direct bonding of orthodontic brackets to esthetic restorative material using a silane. *Am J Orthod* 1984; 86 (6): 503.
16. Wood DP, Jordan RE, Way DC, Galil KA: Bonding to porcelain and gold. *Am J Orthod* 1986; 89 (3): 194.
17. Diaz-Arnuold AM, Schneider RL, Aquilino SA: Porcelain repairs: an evaluation of shear strength of three porcelain repair systems. *J Dent Res* 1986; 66: Abstr. #S06.
18. Calamia JR, Vaidyanathan J, Vaidyanathan TK, Hirsch SM: Shear bond strength of etched porcelains. *J Dent Res* 1985; 64: Abstr. #1096.
19. Bailey JH: Porcelain to composite resin bond strength using four organosilane materials. *J Dent Res* 1987; 66: Abstr. #804.
20. O'Kray K, Suchak AJ, Stanford JW: Shear strength of porcelain repair materials. *J Dent Res* 1987; 66: Abstr. #805.
21. Thomas GA, Hartsock TE, Dossert J, Mitchell RL: Thermocycling, silanization and tensile bond strength of resin to porcelain. *J Dent Res* 1987; 66: Abstr. #808.
22. Chan DCN, Jensen ME, Sheth J, Sigler T: Shear bond strength of etched porcelain bonded with resin to enamel. *J Dent Res* 1987; 66: Abstr. #1109.
23. Nathanson D: Etched porcelain restorations for improved esthetics. II. Onlays. *Compend Contin Educ Dent* 1987; 8(2): 105.
24. Taleghani M, Leinfelder KF, Lane J: Posterior porcelain bonded inlays. *Compend Contin Educ Dent* 1987; 8(6): 410.
25. Doering JV, Jensen ME, Sheth J, Taliver D, Chan DCN: Fracture resistance of resin-bonded etched porcelain full veneer crowns. *J Dent Res* 1987; 66: Abstr. #803.
26. Pastore FF: The porcelain inlay onlay. *Furcan Esthetic Dent* 1987; 5(1): 1.

## Identificación de Fase en Porcelanas Dentales de Restauraciones Ceramo-Metálicas

Resumen- Muchas porcelanas dentales comerciales diseñadas para restauraciones ceramo-metálicas son vidrios feldespáticos - cristalizados parcialmente (vidrio-cerámica) que consisten de -- cristales de leucita (tetragonales) bajos ( $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ ) empujados en una matriz de vidrio. En este trabajo, identificamos -- las fases cristalinas en 8 porcelanas dentales comerciales (4 esmaltes y 4 cuerpos de dentina) tanto en formas de polvo (sin quemar) como aglutinadas, por difracción de rayos-X, análisis de espectroscopía de emisión, microscopía óptica de reflexión, y microscopía de exploración electrónica. Además de la leucita baja y del vidrio, hemos encontrado una segunda fase cristalina en -- las porcelanas sinteradas y enfriadas-lento que propusimos que -- son feldespato de potasio ( $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ ). Fue imposible asegurar si estos cristales sintéticos pueden ser sanidina, ortoclase o microclino. La precipitación del feldespato durante el enfriamiento es explicada en términos de la conducta de cristalización de las composiciones del cuerpo típico en el diagrama de fase -- ternaria de  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ . La ceramografía confirma la naturaleza martensítica (substitutiva) de la transformación de leucita -- alta (cúbica) a baja (tetragonal) bajo el enfriamiento.

La porcelana se utiliza en la odontología para hacer dentaduras de dientes artificiales y para restaurar la estructura perdida del diente.

Las materias primas típicas utilizadas en la fabricación de los dientes de porcelana son: 73-85 % de feldespato de potasio - altamente puro ( $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ ), 13-25 % de cuarzo ( $SiO_2$ ), y 0-4 % de caolin pre-calcinado ( $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ). Los constituyentes adicionales son (< 5 %) tinturas y opacificadores. La composición de los cuerpos puede ser delineada en el sistema tri-axial de feldespato-cuarzo-substancia de arena mineral, donde puede verse que estas fórmulas están muy lejos de ser las porcelanas usuales (Hahn, 1981), y también pueden ser extraídas en el diagrama de fase-ternaria  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$  (Schairer y Bowen, 1955) (Fig.1). Las composiciones reposan también en el subsistema ternario de silicio-aluminio-leucita ( $SiO_2-Al_2O_3-K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ ); muchos de ellos corresponden al campo de fase-primaria de leucita ( $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ ) y el resto al campo de fase-primaria de mulita ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ).

Los cuerpos de cerámica utilizados para dientes artificiales tienen bajos coeficientes de expansión térmica (TEC) ( $\alpha = 7.5$  a  $9.5 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  (Hahn, 1981)) y, por eso, no son adecuados para la combinación con metales ( $\alpha = 14$  a  $16 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  (Dorsch, 1982)). En adición, estas porcelanas tienen temperaturas de sinterización (ST) (1200 a 1400  $^\circ\text{C}$ ) demasiado altas para ser usadas con otros metales además de aquellos con puntos de derretimiento (fusión) altos.

En 1962, Weinstein y cols., desarrollaron un nuevo sistema de porcelana-metal para coronas y puentes denominado "(prótesis de -

de metal-cerámica" o restauraciones de porcelana-fundida-a-metal (PFM). Tales porcelanas de expansión alta para el revestimiento de estructuras de metal son vidrios feldespáticos cristalizados-parcialmente (vidrio-cerámica) con adiciones de tinturas sin disolver y cristales opacificantes. Cada corona de porcelana está-compuesta de varias capas de cerámica de tres niveles de translucidez diferentes: La capa más translúcida se denomina esmalte o porcelana incisal; el cuerpo de dentina o la porcelana de la en-cía hace la mayor parte de la corona y tiene una inferior trans-lucidez; la capa interna es la porcelana opaca y cubre la super-ficie adyacente de metal. Los cuerpos son actualmente mezclas fí-sicas de dos fritas distintas de vidrio las cuales son fundidas-juntas unicamente cuando la porcelana es fabricada dentro de una restauración dental. Una de ellas contiene leucita y tiene alto-TEC y ST ( $\approx 1100^{\circ}\text{C}$ ). La otra es toda de vidrio y comparte bajo -ST ( $\approx 875^{\circ}\text{C}$ ) y excelente durabilidad química (Weinstein, 1962; Ko-raba, 1985). Se han publicado las composiciones típicas (Hahn, -1981; "Conference", 1985; Weinstein, 1962; Nally, 1970). Por el bien de la simplificación, los cuerpos de capas dentales deben -ser asignados al sistema ternario  $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . Si todos los-óxidos alcalinos son computados como fórmulas de  $\text{K}_2\text{O}$ , de PFM las restauraciones reposan en el subsistema ternario de sílice-pota-sio disilicio-leucita ( $\text{SiO}_2-\text{K}_2\text{O}.2\text{SiO}_2-\text{K}_2\text{O}.4\text{SiO}_2$ ) y en el -campo de fase-primaria de leucita (Fig. 1). Las composiciones re-posan también ya sea en los triángulos de compatibilidad de silj

cio-potasio tetrasilicato-feldespató de potasio o en el tetrasilicato de potasio-disilicato de potasio-feldespató de potasa (Hahn, 1981; Mackert, 1986). De acuerdo al diagrama de fase-ternaria (Schairer y Bowen, 1955), el feldespató de potasa debe estar presente como una fase de equilibrio en temperaturas bajas, y la leucita en temperaturas altas.

La fase de identificación en porcelanas dentales de restauraciones de FPM fué realizada por difracción de rayos-x (XRD) (Hahn y Teuchert, 1980), microscopía de exploración de electrones (SEM) (Hahn y Teuchert, 1980; Mackert y cols. 1985; 1986a), microscopía de transmisión óptica (TOM) (Mackert y cols. 1985), y microscopía de reflexión óptica (ROM) (Poggioli y Tuleff, 1970). Estos estudios acuerdan en que, a la temperatura del cuarto, los cuerpos de porcelana dental consisten de cristales de leucita bajos- (tetragonales) y de una matriz de vidrio. La cantidad de leucita baja ( $\alpha = 20 \text{ a } 25 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  (Rouf y cols. 1978)) y de vidrio ( $\alpha = 7 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  (Vergano y cols. 1967)) determina el promedio del TEC de la porcelana.

Por otro lado, se señaló que éstas porcelanas dentales tienen una tendencia a desvitrificarse (cristalizar) (Poggioli y Tuleff 1970; Southan, 1980) o a cambiar su TEC (Dorsch, 1981) bajo ciertos tratamientos de calor. El enfriamiento-lento de las porcelanas dentales con respecto al procedimiento empleado típicamente en un laboratorio de preparación dental (enfriamiento con aire) debe ayudar a la formación de núcleos y crecimiento de feldespató

de potasa. En una comunicación previa (Barreiro, 1986), encontramos una segunda fase cristalina en algunos cuerpos de porcelana- que señalamos tentativamente como feldespato de potasa.

En éste trabajo, hemos identificado las fases cristalinas en porcelanas dentales comerciales en polvo (sin quemar), sinteradas y enfriadas-lentamente para restauraciones ceramo-metálicas por XRD, ceramografía (SEM y MOR), y análisis de espectroscopía de e misión (ES). Se discutieron los patrones de la conducta de cristalización de las composiciones de cuerpos típicos.

#### MATERIALES Y METODOS

En éste estudio se utilizaron 8 porcelanas dentales comerciales: 4 esmaltes y 4 cuerpos de dentina. En la Tabla 1 se enumera la marca, nombres, tipos, y abastecedores. Las porcelanas (polvos) fueron analizadas por ES y XRD (Cátodo Cu  $\lambda_{K\alpha} = 1.542 \text{ \AA}$ ).

Todas las porcelanas fueron sinteradas en un horno con un tubo eléctrico por 10 min a  $(1000 \pm 5^{\circ})^{\circ}\text{C}$  en aire. La sinteración se realizó en hojas de Pt colocadas dentro de acero de crisol de aluminio. Las temperaturas se midieron con una pila termoeléctrica Pt/Pt-10% Rh. Después de que las porcelanas fueron sinteradas se apagó el horno, y las muestras se dejaron enfriar lentamente a dentro. Se registraron las temperaturas durante el enfriamiento de las muestras y pueden ser descritas por la siguiente ley empírica:

siendo T la temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ), t el tiempo (min), y a, b, c, d, - constantes, cuyos valores son:

En adición, algunas muestras fueron sinteradas durante el mismo tiempo y luego enfriadas en aire.

Las porcelanas sinteradas fueron analizadas también por XRD y examinadas por ROM y SEM (complementado por mediciones de microanálisis de rayos-x de energía-dispersiva con equipo EDAX). Preparamos las superficies ceramográficas con papeles de SiC para pulir de 600 granos, puliendo mecánicamente con pasta de diamante de tamaño de las partículas de 15-7-3-1/4 um, grabadas al agua fuerte con 1% de solución acuosa de HF durante 30 segs, y cubriendo con Al (deposición de vapor) de ROM y Au (deposición electrónica) del SEM.

#### RESULTADOS

Los principales constituyentes ( $> 3$  wt%) de todos los especímenes, analizados así por ES y EDAX, son Si, K, Al, y Na. Los elementos menores son Ca, Fe, Mg, Pb, B, Ba, Sn, Ti, y Zr. (En la Tabla 2 se detalla el análisis ES completo).

La leucita baja (tetragonal) se encontró por XRD en muestras tanto en polvo como sinteradas. También se encontró una línea de difracción bien-definida, que correspondía a la distancia interplanar de  $2.03 \text{ \AA}$ , a la cual no pudimos asignar ningún compuesto. Esta línea aumenta su intensidad relativa en las porcelanas sinteradas y enfriadas-lentamente (Fig. 2).

La microestructura de las porcelanas sinteradas y enfriadas lentamente (Figs 3-8) es heterogénea y consiste de dos fases cristalinas en una matriz de vidrio continua. Siempre está presente-



una gran cantidad de porosidad debido a que la sinteración se realizó en aire. Los cristales grandes ( $\approx 10 \mu\text{m}$ ) son de leucita-baja (Figs 4-8). Muchos de ellos son esféricos, y otros son más bien dendríticos (Fig. 8). Muchos cristales de leucita muestran una subestructura de láminas lenticulares emparejadas internamente (Figs. 4, 6, 8). Las muestras enfriadas presentan muchas microgrietas, generalmente en el vidrio que rodea los cristales de leucita (Fig. 9), debido a los cambios de volumen durante la transformación de leucita alta (cúbica) a baja (tetragonal) que ocurre durante el enfriamiento (Schairer y Bowen, 1955). Los cristales pequeños ( $\approx 1 \mu\text{m}$ ) son rectangulares. De acuerdo a las determinaciones EDAX, contienen Si, K, y Al. La cantidad de Si en éstos cristales es mayor que en la leucita. La solución de HF graba al agua fuerte los cristales de leucita fuertemente y ligeramente el vidrio. Los cristales rectangulares parecen no ser grabados al agua fuerte. La cantidad de éstos cristales es muy importante en las muestras C-D y C-E. La dentina contiene también cantidades muy pequeñas de casiterita ( $\text{SnO}_2$ ), badeleyita o circonia monoclinica ( $\text{ZrO}_2$ ), y/o rutilo ( $\text{TiO}_2$ ), dependiendo de los fabricantes. El tamaño típico de éstos agentes opacificantes es de  $1 \approx \mu\text{m}$ .

## DISCUSION

Una comparación entre nuestros resultados y los obtenidos por Schairer y Bowen (1955) sugiere que los pequeños cristales rectangulares observados en todas las porcelanas son feldespato de baja

sa. Estos autores prepararon mezclas de composiciones diferentes de materiales crudos de alta-pureza y establecieron el diagrama de equilibrio de fase del sistema  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$  por el método de enfriamiento. Encontraron, en fórmulas similares, cristales listonados muy pequeños y no fueron capaces de asegurar, ya sea por el XRD o TOM (microscopía petrográfica), si los cristales podrían ser de sanidina, ortoclasa, o microclino (formas naturales de feldespato de potasa). Por eso, el término de "feldespato de potasa" se utilizó para éste cristal sintético. Sin embargo, es casi cierto, que éstos cristales son de la forma de temperatura más alta, i.e., sanidina alta (monoclínico).

Puesto que todas las fases cristalinas son de composición fija (poca o sin solución sólida). las vías de cristalización en éste sistema son completamente simples (Schairer y Bowen, 1955; Scholze, 1983). Permítanos asumir una composición de cuerpo típica 15% de  $Al_2O_3$ -18% $K_2O$ -67% $SiO_2$  (punto A en la Fig. 10). Esta yace en el campo de fase-primaria de leucita y en el triángulo de compatibilidad de silicio-tetrasilicato de potasio-feldespato de potasa ( $SiO_2-K_2O.4SiO_2-K_2O.Al_2O_3.6SiO_2$ ). El punto invariante cuaternario correspondiente de éste triángulo es E (punto eutéctico ternario). Durante el enfriamiento de la fase de fundición, la cristalización inicial de la leucita aparece en  $1400^{\circ}C$ . La composición de su líquido complementario se mueve a lo largo de la extensión de la línea recta GA a distancia de la de leucita (línea AB). Es aplicable la regla de palanca binaria. Cuando se-

alcanza el campo de límite de leucita-feldespatos de potasa en el punto B ( $\approx 1080^{\circ}\text{C}$ ), el feldespatos de potasa se precipita, la composición del líquido corre a lo largo del límite de éste campo y en la dirección de la flecha (línea BC), y la leucita formada previamente es absorbida ahora. Aquí, debe aplicarse la regla de palanca ternaria. La reabsorción de leucita tiene lugar hasta el punto C ( $\approx 1020^{\circ}\text{C}$ ). Con la precipitación futura del feldespatos de potasa, la composición líquida corre a lo largo de la extensión de la línea recta FA y cruza el campo de feldespatos de potasa (línea CD). En el punto D ( $\approx 760^{\circ}\text{C}$ ), tiene lugar la precipitación de cuarzo. Aquí aparece nuevamente una segunda fase sólida, y la fase de fusión se mueve a lo largo del límite del campo y en la dirección de la flecha (línea DE). La cristalización finaliza en el punto E invariante ( $710^{\circ}\text{C}$ ), donde precipita el tetrasilicato de potasio. Las reacciones de equilibrio de arriba pueden ser resumidas de la manera siguiente:

Se han descrito las vías de cristalización de otras composiciones (Schairer y Bowen, 1955; Mackert y cols. 1986b).

Debido a la alta viscosidad de los líquidos en éste sistema, es muy difícil que se alcance el equilibrio. El líquido llega a ser generalmente un vidrio, y la leucita podría quedar sin disolverse si el enfriamiento fuera demasiado rápido (Schairer y Bowen, 1955). Las estructuras que observamos son ensamblajes metastables de leucita, feldespatos de potasa, y vidrio, los cuales ocurren como una consecuencia de fracaso para obtener el equilibrio.

De acuerdo a las leyes de equilibrio de la fase heterogénea - (Scholze, 1983), todas las formulaciones que se encuentran en el área sombreada (Fig. 10) del sistema ternario precipitarán leucita como la primera fase cristalina y feldespato de potasa como - la segunda fase cristalina, y sufrirán reabsorción completa de - leucita bajo enfriamiento muy lento de la fase de fusión. Muchos de los cuerpos de porcelanas dentales diseñados para FWT yacen - en ésta región. Los tratamientos de calor alrededor de  $800-900^{\circ}\text{C}$  y el enfriamiento deben producir unicamente cristales de feldespato de potasa empotrados en una matriz de vidrio. Esta hipóte - sis ciertamente necesita más apoyo experimental, y, en éste sen - tido, se está haciendo continuo trabajo. En éste aspecto, Mackert y cols. (1986b) encontraron sanidina en el componente No. 1 de - la patente Weinstein, después de prolongados tratamientos de ca - lor (7 días) a  $900^{\circ}\text{C}$ , pero no después de 24 hrs a 900, 1000, 6 - 1100<sup>6</sup>C. La composición de ésta frita que contiene-leucita es cer - cana a a la del sistema-pseudobinario de leucita-silica, donde - la viscosidad de las mezclas es muy alta y la formación de nu - cleos y crecimiento del feldespato de potasa son muy difíciles - (Schairer y Bowen, 1955). En porcelanas dentales comerciales, és - ta frita es mezclada y puesta al fuego con otras fritas de una - viscosidad inferior, y, por eso, debe ser más fácil la precipita - ción de feldespato de potasa.

Debe señalarse que el método actual por el cual son formados - los cristales de leucita en el componente No. 1 de la patente We

Weistein es por la fusión incongruente del feldespató a leucita + líquido. La mezcla usada para hacer el componente No. 1 se pone al fuego por 2 horas a  $1315^{\circ}\text{C}$ , lo cual es bastante por abajo de la temperatura en la cual el feldespató se funde completamente - hacia un líquido.

La estructura observada en muchos cristales de leucita-baja es típica de transformaciones martensíticas (displazativas) (Evans y Heuer, 1980; Wayman, 1983) y ciertamente corresponde a la fase de cambio de leucita alta a baja que ocurre sobre el rango de temperatura de  $400-500^{\circ}\text{C}$  durante el enfriamiento de las muestras (Mackert y cols. 1986a,b). Esta transformación tiene lugar por abajo de la temperatura de transición de vidrio de la matriz de vidrio feldespática ( $550-700^{\circ}\text{C}$ ), la cual depende de la proporción de enfriamiento (Fairhurst y cols. 1981; Twiggs y cols. 1985)

#### CONCLUSIONES

Hemos identificado las fases cristalinas de 8 porcelanas dentales comerciales (dentina y esmaltes) para restauraciones FPM en formas tanto en polvo como sinteradas, mediante XRD, ROM, SEM, y ES. Además del leucita bajo y el vidrio, encontramos una segunda fase cristalina en las porcelanas sinteradas y enfriadas lentamente que propusimos que fuera feldespató de potasa. Fue imposible asegurar si estos cristales pueden ser sanidina, ortoclasa, o microclina. La precipitación de feldespató durante el enfriamiento puede ser explicada en términos de la conducta de cristalización de las composiciones de cuerpos típicos en el diagrama de fase--

ternaria  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ . La ceramografía confirma la naturaleza martensítica (desplazativa) de la transformación de la leucita - de alta (cúbica) a baja (tetragonal) bajo el enfriamiento.

# Phase identification in dental porcelains for ceramo-metallic restorations

M.M. Barreiro\*  
O. Rlespo\*  
E.E. Vicentel†

\*Facultad de Odontología  
Universidad de Buenos Aires  
Buenos Aires, Argentina, and  
†Departamento de Materiales  
Comisión Nacional de Energía Atómica  
Av. Libertador 8250  
1429 Buenos Aires, Argentina

Received October 19, 1987

Accepted August 12, 1988

To whom correspondence and reprint requests should be addressed

Dent Mater 5:51-57, January, 1989

**Abstract**—Most commercial dental porcelains designed for ceramo-metallic restorations are partially crystallized feldspathic glasses (glass-ceramics) that consist of low (tetragonal) leucite ( $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ ) crystals embedded in a glassy matrix. In this work, we have identified the crystalline phases in eight commercial dental porcelains (four enamels and four dentin bodies) in both powder (unfired) and sintered forms, by x-ray diffraction, emission spectroscopy analysis, reflection optical microscopy, and scanning electron microscopy. Besides low leucite and glass, we have found a second crystalline phase in the sintered and slow-cooled porcelains that we propose to be potash feldspar ( $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ ). It was impossible to ascertain whether these synthetic crystals may be sanidine, orthoclase, or microcline. The precipitation of feldspar during cooling is explained in terms of the crystallization behavior of typical body compositions in the ternary-phase diagram  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ . Ceramography confirms the martensitic (displacive) nature of the transformation from high (cubic) to low (tetragonal) leucite upon cooling.

Porcelain is used in dentistry to make artificial denture teeth and to restore lost tooth structure.<sup>1</sup> (For state of the art, see Hahn, 1981; "Conference", 1985; Jones, 1985; Yamada, 1977.)

Typical raw materials used in the manufacture of porcelain teeth are: 73-85% highly pure potash feldspar ( $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ ), 13-25% quartz ( $SiO_2$ ), and 0-4% pre-calcined kaolin ( $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ). Further constituents (<5%) are stains and opacifiers. The composition of the bodies can be delineated in the tri-axial system feldspar-quartz-clay mineral substance, where it can be seen that these formulations are far from the usual porcelains (Hahn, 1981), and they can also be drawn in the ternary-phase diagram  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$  (Schäirer and Bowen, 1955; Levin *et al.*, 1964) (Fig. 1). Compositions also lie in the ternary subsystem silica-alumina-leucite ( $SiO_2-Al_2O_3-K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ ); most of them correspond to the primary-phase field of leucite ( $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ ) and the remainder to the primary-phase field of mullite ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ).

Ceramic bodies used for artificial teeth have low thermal expansion coefficients (TEC) [ $\alpha = 7.5$  to  $9.5 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ] (Hahn, 1981) and, therefore, they are not suitable for combination with metals [ $\alpha = 14$  to  $16 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ] (Dorsch, 1982). In addition, these porcelains have sintering temperatures (ST) [1200 to 1400  $^\circ\text{C}$ ] (Hahn, 1981) too high to be used with metals other than those with high melting points.

In 1962, Weinstein *et al.* developed a new porcelain-metal system for crowns and bridges termed "metal-ceramic prostheses" or porcelain-fused-to-metal (PFM) restorations. Such high expansion porcelains for veneering metal frameworks are partially-crystallized feldspathic glasses (glass-ceramics) with additions of undissolved

stains and opacifying crystals. Each porcelain crown is composed of several ceramic layers of three different levels of translucency: The most translucent layer is called enamel or incisal porcelain; the dentin body or gingival porcelain makes up the bulk of the crown and has a lower translucency; the inner layer is the opaque porcelain and covers the underlying metal surface. The bodies are actually physical blends of two distinct glassy frits which are fused together only when the porcelain is fabricated into a dental restoration. One of them contains leucite and has high TEC and ST ( $\approx 1100 \text{ } ^\circ\text{C}$ ). The other one is all glass and imparts low ST ( $\approx 875 \text{ } ^\circ\text{C}$ ) and excellent chemical durability (Weinstein *et al.*, 1962; Morera *et al.*, 1956). Typical compositions have been published (Hahn, 1981; "Conference", 1985; Weinstein *et al.*, 1962; Nally and Meyer, 1970; Okamoto and Horibe, 1984). For the sake of simplification, dental layer bodies should be assigned to the ternary system  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ . If all alkaline oxides are computed as  $K_2O$ , formulations for PFM restorations lie in the ternary subsystem silica-potassium disilicate-leucite ( $SiO_2-K_2O \cdot 2SiO_2-K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ ) and in the primary-phase field of leucite (Fig. 1). Compositions also lie either in the compatibility triangles silica-potassium tetrasilicate-potash feldspar or potassium tetrasilicate-potassium disilicate-potash feldspar (Hahn, 1981; Hahn and Teuchert, 1980; Mackert *et al.*, 1986). According to the ternary-phase diagram (Schäirer and Bowen, 1955), potash feldspar must be present as an equilibrium phase at low temperatures, and leucite at high temperatures.

Phase identification in dental porcelains for PFM restorations was carried out by x-ray diffraction (XRD) (Hahn and Teuchert, 1980; O'Brien and Ryge, 1984; Paggioli and Tuleff, 1970; Barreiro *et al.*, 1985;

Levin EM, Robbins CR, McMurdie HF, eds  
Phase Diagrams for Ceramists, Vol I  
Am Ceram Soc, 1964, fig 407.

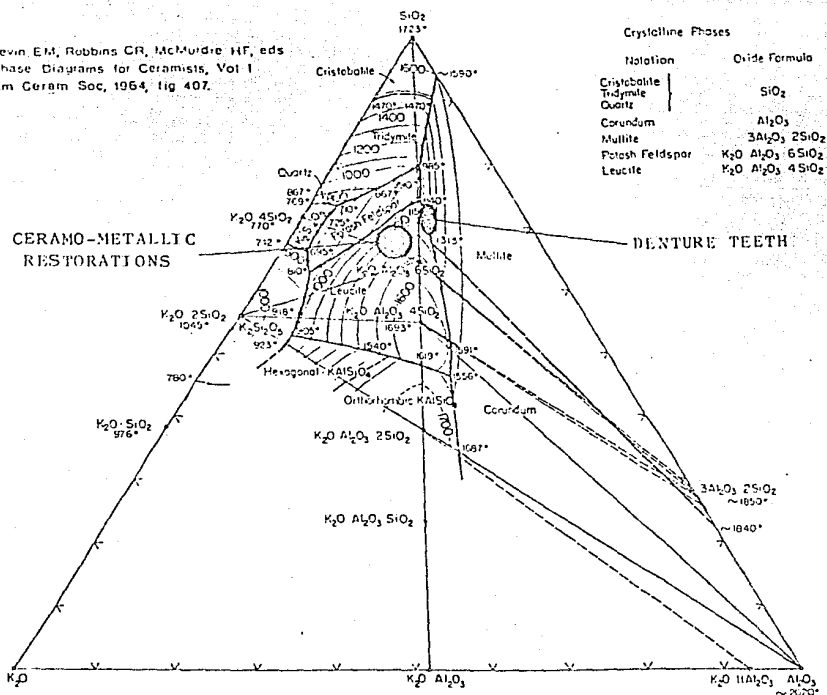


Fig. 1. Position of feldspathic ceramic bodies for denture teeth and for ceramo-metallic restorations in the ternary-phase diagram  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$  (Schairer and Bowen, 1955; Levin *et al.*, 1964). Phase diagram reprinted by permission of the American Ceramic Society.

Mackert *et al.*, 1985, 1986a, b), scanning electron microscopy (SEM) (Hahn and Teichert, 1980; Mackert *et al.*, 1985, 1986a), transmission optical microscopy (TOM) (Mackert *et al.*, 1985), and reflection optical microscopy (ROM) (Poggioli and Tuleff, 1970). These studies agree that, at room temperature, dental porcelain bodies consist of low (tetragonal) leucite crystals and a glassy matrix. The amount of low leucite ( $\alpha = 20$  to  $25 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ) (Rouf *et al.*, 1978) and glass ( $\alpha = 7 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ) (Vergano *et al.*, 1967) determines the average TEC of the porcelain.

On the other hand, it was pointed out that these dental porcelains have

a tendency to devitrify (crystallize) (Poggioli and Tuleff, 1970; Southan, 1980) or to change their TEC (Dorsch, 1981) under certain heat treatments. Slow-cooling of dental porcelains with respect to the procedure typically employed in a dental preparation laboratory (air-quenching) should help the nucleation and growth of potash feldspar. In a previous communication (Barreiro *et al.*, 1986), we found a second crystalline phase in some porcelain bodies that we tentatively assigned as potash feldspar.

In this work, we have identified the crystalline phases in powdered (unfired), sintered, and slow-cooled

commercial dental porcelains for ceramo-metallic restorations by XRD, ceramography (SEM and MOR), and emission spectroscopy (ES) analysis. The crystallization behavior patterns of typical body compositions are discussed.

#### MATERIALS AND METHODS

Eight commercial dental porcelains were used in this study: four enamels and four dentin bodies. The brand names, types, and suppliers are listed in Table I. The porcelains (powders) were analyzed by ES and XRD (Cu cathode  $\lambda_{K\alpha} = 1.542 \text{ \AA}$ ).

All the porcelains were sintered in an electric tube furnace for 10 min



TABLE 1  
DENTAL PORCELAINS STUDIED

Code	Brand Name	Type	Supplier
B-E	Blobond	enamel	Dentsply International, Inc., York, PA 17404, USA
B-D	<i>idem</i>	dentin	<i>idem</i>
C-E	Ceramco	enamel	Ceramco, Inc., New York, NY 11101, USA
C-D	<i>idem</i>	dentin	<i>idem</i>
M-E	Microbond	enamel	Howmedica, Inc., Dental Division, Chicago, IL 60632, USA
M-D	<i>idem</i>	dentin	<i>idem</i>
V-E	Vita-VMK	enamel	Unitek, Monrovia, CA 91016, USA
V-D	<i>idem</i>	dentin	<i>idem</i>

TABLE 2  
EMISSION SPECTROSCOPY ANALYSIS

	B-E	C-E	M-E	V-E	B-D	C-D	M-D	V-D
Si	>3	>3	>3	>3	>3	>3	>3	>3
Al	>3	>3	>3	>3	>3	>3	>3	>3
K	>3	>3	>3	>3	>3	>3	>3	>3
Na	>3	>3	3	>3	>3	>3	>3	>3
Ca	0.3-1	3	3	1	1-3	1-3	0.3	0.3-1
Mg	0.3-1	3	0.003-0.01	0.3-1	0.03-0.1	0.3-1	0.003-0.01	0.3-1
Fe	0.1-0.3	0.3	0.1-0.3	0.3	0.1-0.3	0.1-0.3	0.3-1	0.3
B	0.3-1	0.01	<0.003	0.3	0.3	0.01-0.03	<0.003	0.3
Sr	0.03-0.1	0.1-0.3	0.03-0.1	<0.01	0.1-0.5	0.3	0.1-0.3	<0.01
Ti	0.1-0.3	0.01-0.03	0.01-0.03	0.3-1	0.1-0.3	<0.03	0.1-0.3	0.3-1
Zr	0.3-1	<0.03	0.03-0.1	0.3	0.3-1	0.3-1	0.1-0.3	0.3-1
Pb	0.01-0.03	0.1-0.3	0.03-0.1	0.1	0.03-0.1	0.1	0.03-0.1	0.1-0.3
Ba		<0.1	1-3	1-3	3	0.1-0.3	<0.1	1-3

at  $(1000 \pm 5)^\circ\text{C}$  in air. The sintering was performed on Pt foils placed into alumina crucibles. Temperatures were measured with a Pt/Pt-10% Rh thermocouple. After the porcelains were sintered, the furnace was turned off, and the samples were allowed to cool slowly inside. Temperatures during cooling of the samples were recorded and can be described by the following empirical law:

$$T = a + bt + ct^2 + dt^3$$

( $500^\circ\text{C} < T < 1000^\circ\text{C}$ )

with  $T$  being the temperature ( $^\circ\text{C}$ ),  $t$  the time (min), and  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ , constants, whose values are:

$$\begin{aligned} a &= 1,008.00 \\ b &= -13.83 \\ c &= 0.1677 \\ d &= -8.314 \cdot 10^{-4} \end{aligned}$$

In addition, some samples were sintered during the same time and then quenched in air.

The sintered porcelains were also

analyzed by XRD and examined by ROM and SEM (complemented by energy-dispersive x-ray microanalysis measurements with EDAX equipment). We prepared the ceramographic surfaces by grinding SIC papers down to 600 grit, mechanical polishing with diamond paste of par-

ticle size 15-7-3-1/4  $\mu\text{m}$ , etching with a 1% aqueous solution of HF during 30 sec, and coating with Al (vapor deposition) for ROM and Au (sputtering) for SEM.

## RESULTS

The principal constituents (>3 wt%) of all specimens, as analyzed by ES and EDAX, are Si, K, Al, and Na. The minor elements are Ca, Fe, Mg, Pb, B, Ba, Sn, Ti, and Zr. (Complete ES analysis is detailed in Table 2.)

Low (tetragonal) leucite was found by XRD in both powdered and sintered samples. A well-defined diffraction line was also found, corresponding to the interplanar distance 2.03  $\text{\AA}$ , which we could not assign to any compound. This line increases its relative intensity in the sintered and slowly-cooled porcelains (Fig. 2).

The microstructure of the sintered and slow-cooled porcelains (Figs. 3-8) is heterogeneous and consists of two crystalline phases in a continuous glassy matrix. A large amount of porosity is always present because the sintering was carried out in air. Large ( $\approx 10 \mu\text{m}$ ) crystals are low leucite (Figs. 4-8). Most of them are spherical, and others are rather dendritic (Fig. 8). Many leucite crystals show a substructure of lenticular plates internally twinned (Figs. 4, 6, 8). Quenched samples present many microcracks, generally in the glass surrounding the leucite crystals (Fig. 9), due to the volume changes during the transformation from high (cubic) to low (tetragonal)

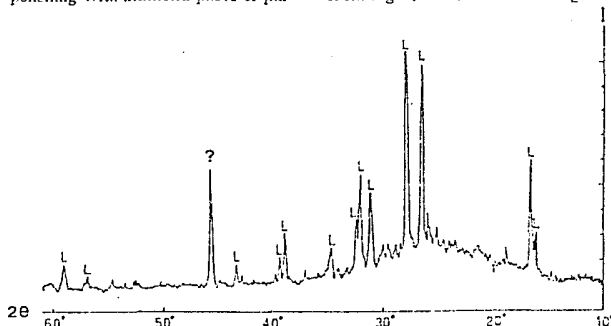


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of Ceramco enamel (powder). L, low (tetragonal) leucite.

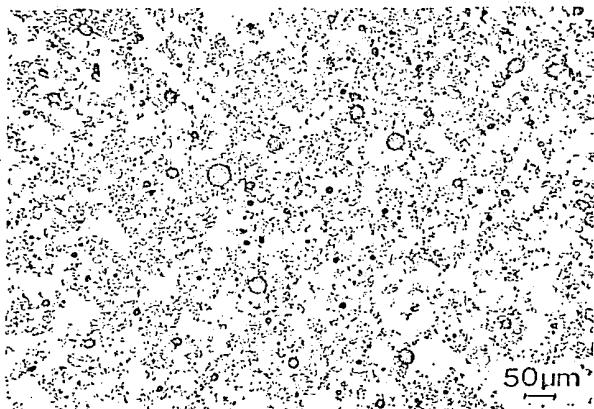


Fig. 3. Ceramco enamel, sintered at 1000°C in air atmosphere during 10 min and slowly cooled. Low leucite crystals embedded in a glassy matrix. ROM.



Fig. 4. *Idem* Fig. 3. Low leucite and small potash feldspar crystals in a glassy matrix. ROM.

leucite that occurs during cooling (Schairer and Bowen, 1955; Mackert *et al.*, 1986a). Small ( $\approx 1 \mu\text{m}$ ) crystals are rectangular. According to EDAX determinations, they contain Si, K, and Al. The amount of Si in these crystals is larger than that in the leucite. The solution of HF etches the leucite crystals strongly and the

glass lightly. Rectangular crystals appear to be unetched. The amount of these crystals is very important in the samples C-D and C-E. Dentin also contains very small quantities of cassiterite ( $\text{SnO}_2$ ), baddeleyite or monoclinic zirconia ( $\text{ZrO}_2$ ), and/or rutile ( $\text{TiO}_2$ ), depending on the manufacturers. The typical size of these

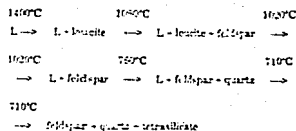
opacifying agents is  $\approx 1 \mu\text{m}$ .

## DISCUSSION

A comparison between our results and those obtained by Schairer and Bowen (1955) suggests that the small rectangular crystals observed in all porcelains are potash feldspar. These authors prepared melts of different compositions from high-purity raw materials and established the phase equilibrium diagram of the system  $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  by the quenching method. They found, in similar formulations, very small lath crystals and were not able to ascertain, by either XRD or TOM (petrographic microscopy), whether the crystals might be sanidine, orthoclase, or microcline (natural forms of potash feldspar). Therefore, the term "potash feldspar" was used for this synthetic crystal. It is almost certain, however, that these crystals are of the highest temperature form, *i.e.*, high sanidine (monoclinic).

Since all the crystalline phases are of fixed composition (little or no solid solution), crystallization paths in this system are quite simple (Schairer and Bowen, 1955; Scholze, 1983). Let us assume a typical body composition  $15\% \text{Al}_2\text{O}_3-18\% \text{K}_2\text{O}-67\% \text{SiO}_2$  (point A in Fig. 10). It lies in the primary-phase field of leucite and in the compatibility triangle silica-potassium tetrasilicite-potash feldspar ( $\text{SiO}_2-\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2-\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ). The corresponding quaternary invariant point for this triangle is E (ternary eutectic point). During cooling from the melt phase, initial crystallization of leucite appears at 1400°C. The composition of its complementary liquid moves along the extension of the straight line GA away from leucite (line AB). The binary lever rule is applicable. When the field boundary leucite-potash feldspar is reached at point B ( $\approx 1050^\circ\text{C}$ ), potash feldspar precipitates, the composition of the liquid runs along this field boundary and in the direction of the arrow (line BC), and previously-formed leucite is now absorbed. Here, the ternary lever rule must be applied. Re-adsorption of leucite takes place as far as point C ( $\approx 1020^\circ\text{C}$ ). With further precipitation of potash feldspar, liquid composition runs along the extension of straight line FA and across the potash feldspar

field (line CD). In point D ( $=760^{\circ}\text{C}$ ), precipitation of quartz takes place. Here a second solid phase appears again, and the melt phase moves along the field boundary and in the direction of the arrow (line DE). The crystallization ends at the invariant point E ( $710^{\circ}\text{C}$ ), where potassium tetrasilicate precipitates. The above equilibrium reactions can be summarized as follows:



Crystallization paths for other compositions have been described (Schaerer and Bowen, 1955; Mackert *et al.*, 1956b).

Due to the high viscosity of liquids in this system, it is very difficult for equilibrium to be attained. The liquid generally becomes a glass, and leucite might be left undissolved if cooling was too rapid (Schaerer and Bowen, 1955). The structures we observed are metastable assemblages of leucite, potash feldspar, and glass, which occur as a consequence of failure to attain equilibrium.

According to the heterogeneous phase equilibria laws (Scholze, 1953), all the formulations lying in the shadowed area (Fig. 10) of the ternary system will precipitate leucite as the first crystalline phase and potash feldspar as the second crystalline phase, and will undergo complete re-absorption of leucite under very slow cooling from the melt phase. Most of the bodies of dental porcelains designed for PFM lie in this region. Heat treatments around 500-900°C and quenching must produce only potash feldspar crystals embedded in a glassy matrix. This hypothesis certainly needs further experimental support, and, in this sense, continuing work is being done. In this respect, Mackert *et al.* (1956b) found sanidine in the component No. 1 of the Weinstein patent, after prolonged heat treatments (seven days) at 900°C, but not after 24 hr at 900, 1000, or 1100°C. The composition of this leucite-containing frit is close to that of pseudobinary-system leucite-silica, where the viscosity of the melts

is very high and the nucleation and growth of potash feldspar are very difficult (Schaerer and Bowen, 1955). In commercial dental porcelains, this frit is blended and fired with other frits of a lower viscosity, and, therefore, the precipitation of potash feldspar must be easier.

It should be pointed out that the actual method by which the leucite

crystals are formed in component No. 1 of the Weinstein patent is by the incongruent melting of feldspar to leucite + liquid. The mixture used to make component No. 1 is fired for two hours at 1315°C, which is well below the temperature at which feldspar melts completely to a liquid.

The substructure observed in many low-leucite crystals is typical of mar-

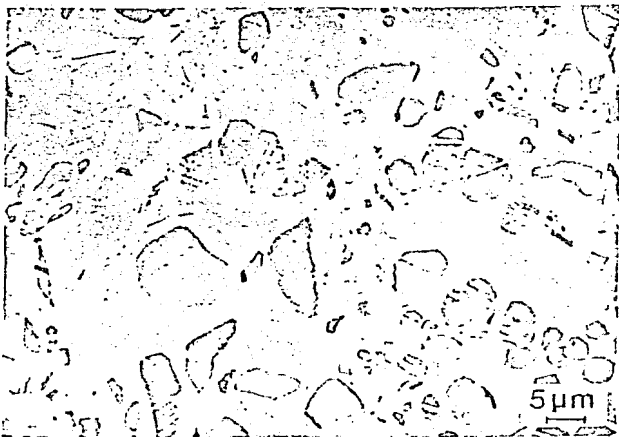


Fig. 5. Ceramco dentin, sintered at 1000°C in air atmosphere during 10 min and slowly cooled. Low leucite and potash feldspar crystals in a glassy matrix, SEM.

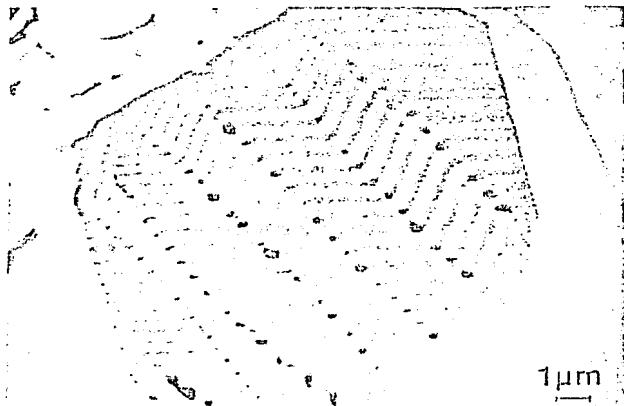


Fig. 6. 10 $\mu\text{m}$  Fig. 5. Low leucite crystal showing lenticular plates internally twinned. SEM.

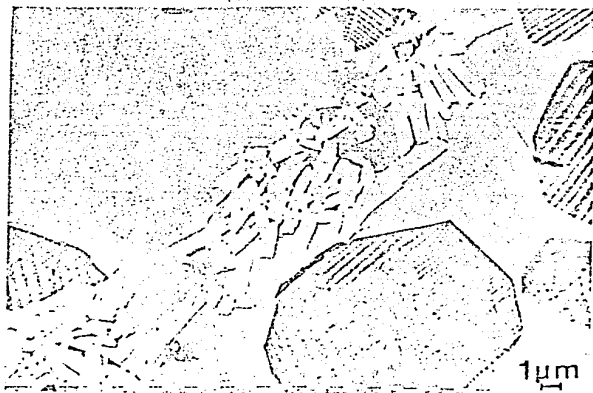


Fig. 7. 10cm Fig. 5. Low leucite and potash feldspar crystals in a glassy matrix. SEM.



Fig. 8. Blobond dentin, sintered at 1000°C during 10 min in air and slowly cooled. Dendritic and internally twinned low leucite crystal embedded in a glassy matrix. SEM.

tensile (displacive) transformations (Evans and Heuer, 1980; Wayman, 1983) and certainly corresponds to the phase change from high to low leucite that occurs over the temperature range of 400-500°C during the cooling of the samples (Mackert *et al.*, 1986a,b). This transformation takes place below the glass transition temperature of the feldspathic

glassy matrix (550-700°C), which depends on the cooling rate (Fairhurst *et al.*, 1981; Twigg *et al.*, 1985, 1986).

#### CONCLUSIONS

We have identified the crystalline phases in eight commercial dental porcelains (dentin and enamels) for PFM restorations in both powdered and sintered forms, by XRD, ROM,

SEM, and ES. Besides low leucite and glass, we found a second crystalline phase in the sintered and slow-cooled porcelains that we propose to be potash feldspar. It was impossible to ascertain whether these crystals may be sanidine, orthoclase, or microcline. The precipitation of feldspar during cooling can be explained in terms of the crystallization behavior of typical body compositions in the ternary-phase diagram  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ . Ceramography confirms the martensitic (displacive) nature of the transformation from high (cubic) to low (tetragonal) leucite upon cooling.

#### ACKNOWLEDGMENTS

The financial support for this work, given by Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (Argentina) and Proyecto Multinacional de Tecnología de Materiales OEA-CNEA, is gratefully acknowledged. The authors would also like to express their appreciation for the collaboration of Ms. S. Bermudez, Ing. P. Manguzzi (ceramography), Dr. E. Douce (emission spectroscopy), Lic. D. Hernida (x-ray diffraction), and Ing. S. Terlisky (processing of the manuscript), all with CNEA, Argentina.

#### REFERENCES

- BARBEIRO, M.M.; RIESGO, O.; and VICENTE, E.E. (1985): *Estudio mineralógico de porcelanas dentales mediante difracción de rayos X*. Internal Report CNEA-NT 8' S', Buenos Aires: Comisión Nacional de Energía Atómica.
- BARBEIRO, M.M.; RIESGO, O.; and VICENTE, E.E. (1986): Identificación de fases en el sistema  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ . Proc. Latinamerican Workshop on Theory of Alloys and Phase Equilibria, Buenos Aires, August 12-15, 1985. Comisión Nacional de Energía Atómica, Buenos Aires, CNEA-AC 3086 and PMITM-C-5, pp. 243-256.
- CONFERENCE ON RECENT DEVELOPMENTS IN DENTAL CERAMIC, 1983 (1985): *Proc Comm Eng Sci* 6: Nos. 1-2.
- DORSCH, P. (1981): Stresses in Metal-Ceramic Systems as a Function of Thermal History. *Ceramic Forum Int'l/Rev Di Keram Ges* 55: 157-163.
- DORSCH, P. (1982): Thermal Compatibility of Materials for Porcelain-fused-to-Metal (PFM) Restorations. *Ceramic Forum Int'l/Rev Di Keram Ges* 59: 159-163.
- EVANS, A.G. and HEUER, A.H. (1980): Transformation Toughening in Ceramics: Martensitic Transformations in Crack-Tip Stress Fields. *J Am Ceram Soc* 63: 241-245.
- FAIRHURST, C.W.; HAHNSINGER, D.T.; and TWIGGS, S.W. (1981): Glass Transition Temperatures of Dental Porcelains. *J Dent Res* 60: 955-956.

HAGN, C. (1951): Dental Porcelain. In: Handbook of Ceramics (Ceramic Monograph 2.10), Freiburg Verlag Schmid.

HAGN, C. and THOMPSON, K. (1950): Importance of the Glass-Ceramic System  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$  in Dental Porcelain. *Ceramic Forum Int'l. Br. Di. Keram. Ges.* 55: 205-214.

JONES, D.W. (1955): Fusion of Ceramics to Metal in Dentistry. *Br. Ceram. Trans. J.* 54: 49-48.

LEVIN, E.M., ROBBINS, C.R.; and McMEMMIE, H.F., Eds. (1954): Phase Diagrams for Ceramists, Vol. 1. Columbus, Ohio: The American Ceramic Society, pp. 155-158.

MACRETT, J.R., JR.; BUTTS, M.B.; BEAUDREAU, G.M.; FAIRHURST, C.W.; and BEAUCHAMP, R.H. (1955): Ultrathinning Dental Porcelain for Transmitted Light Microscopy. *J. Dent. Res.* 34: 1170-1175.

MACRETT, J.R., JR.; BUTTS, M.B.; and FAIRHURST, C.W. (1955a): The Effect of the Leucite Transformation on Dental Porcelain Expansion. *Dent. Mater.* 2: 32-36.

MACRETT, J.R., JR.; BUTTS, M.B.; MORENA, R.; and FAIRHURST, C.W. (1955b): Phase Changes in a Leucite-containing Dental Porcelain Frit. *J. Am. Ceram. Soc.* 69: C.69-C.72.

MORENA, R.; LOCKWOOD, P.E.; EVANS, A.L.; and FAIRHURST, C.W. (1956): Toughening of Dental Porcelain by Tetragonal  $ZrO_2$  Additions. *J. Am. Ceram. Soc.* 69: C.75-C.77.

NALLY, J.N. and MEYER, J.M. (1970): Recherche expérimentale sur la nature de la liaison céramo-métallique. *Rev. Mens Suisse Odont. Stomatol.* 55: 250-277.

O'BRIEN, W.J. and RYCE, G. (1964): Relation Between Molecular Force Calculations and Observed Strengths of Enamel-Metal Interfaces. *J. Am. Ceram. Soc.* 47: 5-8.

OKAMOTO, Y. and HORIBE, T. (1954): Physical Properties and Color Analysis of Dental Porcelain. *Dent. Mater. J.* 3: 148-162.

POGGIOLI, J. and TULEFF, J. (1970): Utilisation de la diffractométrie des rayons X pour l'étude minéralogique des porcelaines opaques céramo-métalliques. *Rev. Française D'Odonto-Stomatologie* 17: 205-222.

POGGIOLI, J. and TULEFF, J. (1970): Etude microphotographique des porcelaines opaques utilisées pour l'émallage des alliages dentaires. *Rev. Française D'Odonto-Stomatologie* 17: 333-314.

ROUF, M.A.; HEIMANSON, L.; and CARLSSON, R. (1976): Crystallization of Glasses in the Primary Phase Field of Leucite in the  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$  System. *Trans. J. Br. Ceram. Soc.* 77: 36-39.

SCHAEFER, J.F. and BOWEN, N.L. (1955): The System  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ . *Am. J. Sci.* 253: 621-745.

SCHULZE, H. (1953): Heterogeneous Phase Equilibrium. In: Handbook of Ceramics. Ceramic Monograph 3.2.3.1. Freiburg: Verlag Schmid.

SOUTHAN, D.E. (1950): Dental Porcelain. *Metals Forum* 3: 222-227.

TWIGG, S.W.; HARRISON, D.T.; MORENA, R.; and FAIRHURST, C.W. (1956): Glass Transition Temperatures of Dental Porcelains at High Heating Rates. *J. Biomed. Mater. Res.* 20: 293-300.

TWIGG, S.W.; RINGOLD, D.; MORENA, R.; and FAIRHURST, C.W. (1955): Glass Transition Temperatures at Rapid Heating Rates. *J.*

*Am. Ceram. Soc.* 68: C.58-C.59.

VERGANO, P.J.; HILL, D.C.; and UHLMANN, D.R. (1957): Thermal Expansion of Feldspar Glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* 56: 50-60.

WAYMAN, C.M. (1983): Phase Transformations, Nondiffusive. In: Physical Metallurgy, 3rd ed., R.W. Cahn and P. Haasen, Eds., Amsterdam: North-Holland, pp. 1031-

1074.

WEINSTEIN, M.; KATZ, S.; and WEINSTEIN, A.B. (1962): Fused Porcelain-to-Metal Tooth. U.S. Patent No. 3,002,582 Sept. 11.

YAMADA, H.N., Ed. (1977): Dental Porcelain: The State of the Art. Los Angeles: University of Southern California School of Dentistry.



Fig. 9. *Idem* Fig. 7, air-quenched. Lightly etched low leucite crystal embedded in a cracked glassy matrix. SEM.

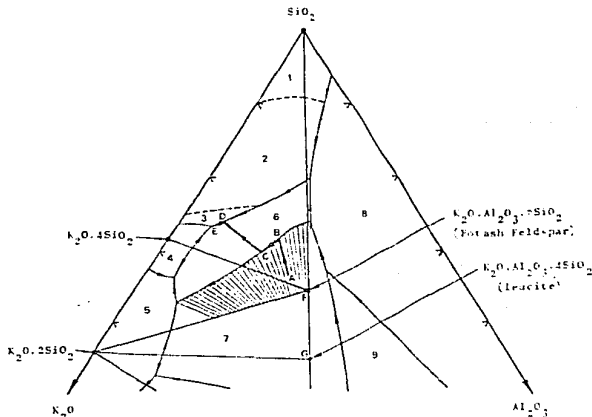


Fig. 10. Crystallization path (line AECDE) for the composition 15%  $Al_2O_3$ -16%  $K_2O$ -67%  $SiO_2$  (point A) in the ternary phase diagram  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$  (Schubler and Bowen, 1955; Levin *et al.*, 1954). Primary phase fields are as follows: 1, cristobalite; 2, tricymelite; 3, quartz; 4,  $K_2O.4SiO_2$ ; 5,  $K_2O.2SiO_2$ ; 6, potash feldspar; 7, leucite; 8, mullite; and 9, corundum. Formulations lying in the shaded area will precipitate leucite and potash feldspars and will undergo complete re-absorption of leucite under very slow cooling from the melt.

Influencia del Diseño de la Estructura, Contracción Desigual, y Historia Térmica sobre la Retención de Porcelana en las Dentaduras Parciales Fijas

Resúmen- El objetivo de éste estudio fué caracterizar la relativa influencia de la contracción desigual, diseño de la estructura, tipo de horna (lote), proporción de enfriamiento, y calentamientos múltiples en la retención inmediata o retrasada en dentaduras parciales fijas. Las estructuras de 60 puentes anteriores (dentaduras parciales fijas de tres-unidades) fueron moldeadas desde una aleación de Au-Pd de expansión baja (O) y desde una aleación Pd-Ag de expansión-alta (J). Una porcelana de expansión-alta (B) fué aplicada a cada uno de los tres diseños de la estructura. El encendido se realizó en proporciones de calentamiento de  $56^{\circ}\text{C}/\text{min}$  y  $180^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Los especímenes fueron enfriados en 2 proporciones después de cada uno de los 5 ciclos de vidriado. Para los especímenes C-B los cuales exhibieron una desigualdad de contracción térmica negativa entre  $600^{\circ}\text{C}$  y  $25^{\circ}\text{C}$ , 60% de los especímenes de puentes fallaron cuando estuvieron sujetos al enfriamiento lento precedido por el calentamiento ya sea rápido o lento. Cuando los especímenes J-B (los cuales exhibieron una contracción desigual negativa más pequeña) fueron calentados y enfriados rápidamente, no ocurrieron fallas a través de todos los ciclos de calentamiento. Sin embargo, se observaron grietas en 13.3% de los puentes J-B los cuales fueron calentados lentamente y enfriados rápidamente. Se desarrollaron grietas tardías-

(después del quinto ciclo de vidriado) sobre periodos de hasta - de 2<sup>o</sup> años unicamente en puentes los cuales fueron enfriados lentamente en la cámara del horno. Los resultados de éste estudio - sugieren que la retención en porcelanas feldespáticas convencionales puede ser promovida por proporciones de enfriamiento lentas y un excesivo número de ciclos de cocción.

La compatibilidad de contracción térmica de los sistemas de - metal-cerámica usados para restauraciones dentales no puede ser definida precisamente en términos de coeficientes de contracción y temperatura de fondo sólo. Timochenko (1925) desarrolló una ecuación del esfuerzo de flexión la cual desarrolla en una tira de bimetal con diferentes coeficientes de contracción cuando la tira es calentada o enfriada entre dos temperaturas. Esta ecuación,  $\sigma = k \Delta\alpha \Delta T$ , indica que el esfuerzo de flexión ( $\sigma$ ) depende de una geometría y material constante ( $k$ ), la diferencia dependiente de temperatura en coeficientes de contracción ( $\Delta\alpha$ ) de los 2 metales, y la diferencia de temperatura ( $\Delta T$ ). Una expresión general de la flexión residual en los veneers de cerámica, puede ser aplicada a los sistemas de metal-cerámica donde  $T_1$  es la temperatura de transición del vidrio o la temperatura de fijación y  $T_2$  es cualquier temperatura inferior de interés.

La flexión que resulta en cualquier temperatura de interés se basó en la suposición de que sólo flexiones elásticas se desarrollan en la cerámica al ser enfriada y que la contribución viscoelástica para la flexión no es importante. Las porcelanas feldes

páticas para restauraciones de porcelana-fundida-a-metal (PFM) - desarrollan flexión inicialmente conforme la temperatura de la - porcelana es reducida desde su rango de temperatura viscoso hasta una temperatura en la cual se exhibe la conducta visco-elástica. Scherer (1986) afirmó que el análisis de flexiones residuales en la capa cerámica de los anillos de tabillitas los cuales se basan en conducta elástica pueden estar seriamente en error, puesto que los especímenes de metal-cerámica pueden ser influenciados fuertemente por la naturaleza visco-elástica de la estructura cerámica. DeHoff y Anusavice (1985) han sugerido, desde análisis de anillos de metal-separados revestidos-de-cerámica de una aleación de metal base, que el aumento en el coeficiente de contracción térmica del cuerpo de porcelana con múltiples cocciones debe causar un aumento en los niveles de flexión o la tensión residual cerca de la interface de porcelana del cuerpo de porcelana opaco, comparado con el nivel de flexión el cual existía después del ciclo del ciclo de cocción previo. La influencia del aumento de una unidad en el coeficiente de contracción de la porcelana opaca sobre el aumento correspondiente en la flexión de cerámica fue únicamente de 26.3% tan alto como el causado por el aumento de una unidad en el coeficiente de contracción térmica del cuerpo de porcelana.

Las flexiones transitorias y residuales las cuales se desarrollan en las coronas PFM o en las dentaduras parciales fijas durante el enfriamiento desde la temperatura de fijación de la por



celana hacia cualquier temperatura de interés particular son dependientes de la diferencia de contracción térmica entre el metal y la porcelana, la temperatura de fijación de la porcelana, la geometría de la prótesis, y las constantes elásticas de los materiales usados. Otras variables, tales como la proporción de enfriamiento y el número de ciclos de cocción, se conoce también que afectan la expansión termal y el coeficiente de contracción de la porcelana (Dorsch, 1982).

Hay una escasez de información en la literatura dental sobre la incidencia de retención de porcelana en prótesis relevantes clínicamente. La geometría de las dentaduras parciales fijas varía ampliamente debido a diferencias en la morfología del diente en las opciones de preparación del diente, en los requerimientos de oclusión, demandas estéticas, y las preferencias de diseño de los técnicos de laboratorio. Formas simples -tales como tiras de metal-cerámica, cilindros, o esferas-son útiles para caracterizar la influencia de las propiedades térmicas, propiedades mecánicas y la historia termal de la cerámica sobre las flexiones transitorias y residuales las cuales se desarrollan durante el proceso de enfriamiento. Sin embargo, puesto que las flexiones inducidas termalmente en los sistemas de metal-cerámica son dependientes de la geometría, la compatibilidad debe ser definida finalmente en base de las prótesis modeladas clínicamente así como también en las propiedades termales, propiedades mecánicas, y las condiciones termales precisas hacia las cuales están expues-

tos los materiales cerámicos. El objetivo de este estudio piloto fue determinar la relativa influencia del diseño de la armazón, la desigualdad de contracción del metal-cerámica, la proporción de calentamiento, proporción de enfriamiento, y número de ciclos de cocción sobre la retención inmediata o tardía en los revestimientos de cerámica de dentaduras parciales fijas (FPD) de 3 unidades.

#### MATERIALES Y METODOS

Dos proporciones de calentamiento, dos proporciones de enfriamiento, tres diseños de puentes, un sistema compatible de metal-cerámica (J-B), y un sistema incompatible de metal-cerámica (O-B) fueron seleccionados para las pruebas. En la Tabla 1 se da información sobre estos materiales. La porcelana de unión biológica (B), una cerámica de expansión-alta la cual se ha considerado que es incompatible termalmente con la aleación Olympia (O) de expansión-baja pero compatible termalmente con la aleación Jels-tar (J) de expansión-alta, fue usada como el material de revestimiento para los puentes de 3-unidades.

Sesenta dentaduras parciales anteriores de 3-unidades (FPD) fueron preparadas para cada uno de los 2 sistemas de metal-porcelana, O-B y J-B. Los patrones de cera de 3 diseños FPD -cobertura facial de porcelana, cobertura facial más cobertura lingual -parcial de porcelana, y cobertura completa de porcelana- fueron preparados desde moldes de caucho separados. En la Fig. 1 se muestran las ilustraciones de la corona pónica y del incisivo con -

tral de cada uno de los 3 diseños. Los rasgos del diseño general de la corona de la cúspide son similares a los de la corona del incisivo central y no se muestran aquí. Los patrones de puentes que fueron preparados desde especímenes de aleación Olympia fueron investidos en una cubierta de fosfato-ligada (ceramigold 2, Whip Mix Corporation, Louisville, KY). Los patrones de los especímenes de aleación Jelstar fueron investidos en una cubierta de carbón-libre, de fosfato-ligado (Hi Temp 2, Whip Mix Corporation Louisville, KY). Se realizaron procedimientos de fundición de acuerdo a las direcciones del fabricante. Se utilizó una Máquina de Modelaje Thermotrol 2,500 para vaciar los especímenes Olympia. Se empleó una Máquina de Modelaje de Eco Inducción para fundir y vaciar los especímenes Jelstar. Los moldes se dejaron entonces enfriar con el aire del cuarto. Después de que descubrieron y limpiaron los especímenes fueron apoyados a superficies de 0.3 mm para recibir porcelana.

Los puentes Olympia fueron oxidados de acuerdo a las instrucciones del fabricante. Los puentes Jelstar recibieron una delgada cubierta de acondicionador de metal, Color Prep (J.F. Jelenko, y Armonk, Company, NY 10504), antes de que fuera cocido. Cada espécimen fue chapeado con 2 láminas de 0.15 mm de porcelana opaca y de 2 capas de 0.50 mm de cuerpo de porcelana.

Un Horno Ney Sistem 8 fue utilizado para el calentamiento lento (50 °C/min) de los especímenes y el horno Multimat KC fue empleado para los procedimientos de calentamiento rápido (100 °C/

min). En la Fig. 2 se muestran las curvas de calentamiento aproximadas empleadas para los ciclos de cocción de porcelana. Para todos los procedimientos de enfriamiento-lento, cada espécimen se mantuvo dentro de la cámara cerrada del horno Multimat MC (designado M) al final del ciclo de calentamiento, y se suspendió la corriente. Los especímenes que fueron cocidos en una proporción de calentamiento lenta en el horno Ney (designado N) fueron transferidos inmediatamente hacia el horno de calentamiento-rápido (K) el cual fue precalentado a  $940^{\circ}\text{C}$ , y luego enfriado lentamente cuando se cortó la energía. Los especímenes enfriados lentamente fueron quitados para la inspección después de que alcanzaron la temperatura del cuarto. Para todos los procedimientos de enfriamiento-rápido, los especímenes fueron quitados inmediatamente ya sea desde el horno M o del horno N y fueron enfriados en el aire del ambiente.

Los especímenes fueron divididos de acuerdo a 4 condiciones de calentamiento-enfriamiento: calentamiento rápido y enfriamiento-rápido (FH/FC), calentamiento rápido y enfriamiento lento (FH/SC), calentamiento lento y enfriamiento rápido (SH/FC), y calentamiento y enfriamiento lento (SH/SC). Todos los especímenes estuvieron sujetos a 9 ciclos de cocción: opaco 1 (O1), opaco 2 (O2), cuerpo 1 (B1), cuerpo 2 (B2), capa vidriosa 1 (G1), capa vidriosa 2 (G2), capa vidriosa 3 (G3), capa vidriosa 4 (G4), y capa vidriosa 5 (G5). Después de cada uno de estos ciclos de cocción, los especímenes fueron inspeccionados por la presencia o ausen-

cia de grietas, mediante tres métodos: iluminación de luz fluorescente, transiluminación fibro-óptica, e inspección de tintura penetrante (Tintura # 972, C880, Uresco Ardrex, Carritos, CA -- 90701) con iluminación de luz ultravioleta. Los especímenes fueron examinados dentro de 1 hr. después de que se cocieron. Después de la etapa G5, se realizó la inspección en una base diaria durante la primera semana, semanalmente por 3 meses, y después de eso mensualmente. Los especímenes fueron almacenados en el ambiente del aire del cuarto a 23.3 °C y en un relativo nivel de humedad de 58 % por periodos que varían desde 9 meses hasta 2 años.

Los valores de contracción por ciento y los coeficientes de contracción térmica de la porcelana opaca, cuerpo de porcelana, y de las 2 aleaciones fueron determinados desde mediciones en un dilatómetro Orton Modelo EK2. Los cilindros de aleación fueron de 6 mm de diámetro y de 50.8 mm de longitud. Las dimensiones de las barras de porcelana fueron de 6 mm x 6 mm x 50.8 mm. Para evitar el efecto confuso de relajación estructural en la porcelana durante el calentamiento de los especímenes de dilatometría, únicamente usamos los datos de la primera curva de contracción. Una proporción de enfriamiento de 3 °C/min fue mantenida desde una temperatura superior de 600°C tanto para las mediciones de porcelana y aleación. Un mínimo de 2 especímenes se utilizó para cada aleación o producto de porcelana.

## RESULTADOS

## Influencia del Sistema de Aleación-Forcelana

En la Fig. 3 se muestra una gráfica de barras del porcentaje acumulativo de fallas FPD de los sistemas O-B y J-B como una función de cada etapa de cocción y el periodo de envejecimiento o el periodo observacional post-G5. En la Tabla 2 se dan los valores tabulados. El porcentaje acumulativo fue calculado dividiendo el número acumulativo de puentes inservibles a través de cada etapa específica (multiplicado por 100) por el número total de puentes fabricados para esa clase de condiciones determinadas. Así, cada una de las barras verticales en la Fig. 3 representa 60 especímenes de puentes preparados con las opciones de los 3 diseños. Para cada uno de los 2 sistemas de aleación-cerámica, los especímenes consistieron de 4 grupos de 15 especímenes cada uno. Los 4 grupos estuvieron sujetos a uno de cuatro tratamientos de calentamiento-enfriamiento, i.e., FH/FC, FH/SC, SH/FC, y SH/SC. Note que el porcentaje de fallas O-B fue consistentemente mayor que el del sistema J-B. El cambio más grande de porcentaje de los especímenes O-B ocurrió entre las etapas G4 y G5 (10 %) y también entre el periodo G5 y el periodo de envejecimiento (10 %). Para los especímenes J-B, el aumento más grande en las fallas (15 %) ocurrió entre las etapas G4 y G5. Estos resultados indican que las cocciones múltiples fueron un factor causal principal para el fracaso de los sistemas O-B y J-B.

## INFLUENCIA DEL DISEÑO DE LA ARMAZÓN E HISTORIA TERMAL

En total, el diseño de la armazón no mostró un efecto consis-

tente sobre la incidencia de fracaso. El método de Grizzle y cols., (1969) del análisis de datos categóricos fue aplicado a los datos de todos los puentes, y no se encontraron diferencias significativas estadísticamente ( $p > 0.05$ ) entre los 3 diseños de puentes como una función del tratamiento de calentamiento-enfriamiento o de la etapa del procedimiento. En la Fig. 4 se muestra un lote de porcentaje de fallas acumulativas de los especímenes O-B sujetos a los tratamientos de calentamiento-rápido/enfriamiento-rápido (FH/FC) como una función de la etapa del procedimiento de los 3 diseños de puentes. El diseño de porcelana facial más el de porcelana lingual parcial (O-B2) no mostró fallas a través de todas las etapas, mientras que el porcentaje de falla del diseño de porcelana facial (O-B1) y el diseño de porcelana-completa (O-B3) sumó hasta el 40 % en la etapa G3 y 60 % en la etapa G1, respectivamente. No se observó retención en los especímenes J-2 de cualquiera de los 3 diseños cuando se empleó el tratamiento FH/FC. En contraste, la Fig. 5 muestra que, para los puentes O-B sujetos al tratamiento FH/SC, todos los diseños faciales más cubierta parcial (O-B2) fallaron en la etapa G1, mientras que ninguna de las unidades de cubierta completa (O-B3) fallaron hasta que se habían completado 4 ciclos de vidriación adicional. Para el tratamiento SH/FC, todos los 15 puentes O-B sobrevivieron los 7 ciclos de cocción y el periodo de envejecimiento (maduración) de 9 meses a 2 años.

Influencia de la Historia Termal y de Cocciones Múltiples

La combinación de la proporción de calentamiento y enfriamiento y de las cocciones múltiples tuvo una influencia mayor sobre el porcentaje de fallas de puentes. Un análisis no paramétrico de los datos de falla que usa el método de Grizzle et al., (1969) reveló que una interacción de 2-vías entre el tratamiento de calentamiento-enfriamiento y la etapa del procedimiento fue significativa estadísticamente tanto para los especímenes de puentes O-B ( $p = 0.028$ ) y los especímenes J-B ( $p = 0.009$ ). En la Tabla 3 se proporciona un resumen de los análisis estadísticos no paramétricos.

En la Fig. 6 se muestra la relativa susceptibilidad de los puentes O-B para la insuficiencia de retención bajo cocciones múltiples y condiciones variables de calentamiento y enfriamiento. Note que no ocurrieron fracasos para el tratamiento SH/FC y que no ocurrieron fracasos para el tratamiento SH/SC hasta que se completó el ciclo G5. Para estos fracasos, únicamente estuvieron involucrados los púnticos. En contraste, ambos procedimientos de calentamiento-rápido (FH/FC, FH/SC) causaron retención de los especímenes O-B en las etapas tempranas de cocción (E1, B2, y G1).

Como se muestra en la Fig.7, todos los 15 especímenes de puentes J-B los cuales estuvieron sujetos a condiciones FH/FC sobrevivieron todos los ciclos de cocción y no mostraron evidencia de formación de grietas tardías por un periodo de 9 meses a 2 años. Para el tratamiento FH/SC, ninguno de los puentes fallaron, mien-



tras que 13.3 % de los coronas fallaron después del ciclo G2. Sin embargo, el porcentaje de fallas de puentes aumentó catastrófica-mente -hasta 73.3 % y 86.7 %- en la etapa G5 y durante el periodo de maduración, respectivamente.

En la Tabla 4 se da un resumen del porcentaje actual de fracasos por etapas agrupadas (E1 hasta G1, G2 hasta G5, y madurados). El porcentaje actual es determinado dividiendo el número de puentes fracasados (multiplicado por 100) los cuales ocurrieron durante una serie de ciclos de cocción o en el periodo de envejecimiento por número de especímenes intactos disponibles al comienzo de la etapa agrupada o del periodo de envejecimiento. Como un ejemplo, para los especímenes J-B con un diseño facial los cuales estuvieron sujetos al tratamiento PH/SC, 3 de 5 especímenes (60%) fallaron durante las etapas G2-G5, y los 2 especímenes restantes (40 %) fallaron durante el periodo de maduración. El código de números 2 y 3 se refiere al diseño de porcelana facial más el de porcelana lingual parcial y la cobertura completa de porcelana, respectivamente.

#### Influencia de Cocciones Múltiples Sobre la Conducta de Contracción de la Porcelana

En las Figs. 8 y 9 se muestran respectivamente los efectos de las cocciones múltiples de la porcelana de cuerpo de ligadura biológica sobre el traslado de la contracción por ciento contra las curvas de temperatura relativas a aleaciones Jelstar y Olympic. Note el aumento en la contracción por ciento de la porcelana del

cuerpo sujeta a 7 cocciones comparada con una cocción. Aunque el cambio en la contracción por ciento parece ser pequeño, el cambio en el valor  $\alpha$  calculado es significativo. Para la aleación Olympia, existe una mayor diferencia de contracción negativa ( $\alpha_p > \alpha_n$ ) entre la aleación y la porcelana en el rango de temperatura más alto. Este cambio representa un elevado potencial para el desarrollo de la flexión a la tensión axial mayor y stress a la tensión del arco en la chapa de porcelana.

En la Tabla 5 se resumen los coeficientes de contracción termal,  $\alpha$ , entre 400°C, 500°C, y 600°C y la temperatura de referencia de 25°C. Los valores  $\alpha$  de 3 cocciones de porcelana opaca (O3) y una cocción de porcelana del cuerpo (B1) representan los valores que podrían existir en la etapa B1 de los especímenes de puentes experimentales. Así mismo, los valores  $\alpha$  de 9 cocciones de porcelana opaca (O9) y de 7 cocciones de porcelanas del cuerpo (E7) representan la conducta de contracción relativa en la etapa G5 para los especímenes de puentes experimentales. Puesto que las temperaturas de transición del vidrio de estas porcelanas son aproximadas únicamente y son dependientes de la proporción de enfriamiento, los 3 límites de temperatura de 400°C, 500°C, y 600°C son dados para propósitos comparativos. Basado en los datos de expansión obtenidos desde la porcelana de ligadura biológica, Fairhurst y cols., (1981) reportaron que, en una proporción de calentamiento de 3°C/min, las temperaturas de transición de vidrio de la porcelana opaca y de la porcelana del cuerpo fueran

de  $612^{\circ}\text{C}$  y  $574^{\circ}\text{C}$ , respectivamente. Así, para comparaciones relativas de efectos desiguales en proporciones de enfriamiento lentas, los datos de contracción de  $600^{\circ}\text{C}$  pueden ser los más razonables para usar en el presente estudio. Note en la Tabla 5 que el coeficiente de contracción de la porcelana opaca fue estable desde 3 cocciones (O3) hasta 9 cocciones (O9). Sin embargo, el coeficiente de contracción de la porcelana del cuerpo aumentó apreciablemente desde una cocción (E1) hasta 7 cocciones (B7). Asimismo, la diferencia del coeficiente de contracción o desigualdad entre la porcelana del cuerpo y el metal aumentó significativamente desde una cocción de la porcelana del cuerpo hasta 7 cocciones. Este coeficiente desigual entre  $600^{\circ}\text{C}$  y  $25^{\circ}\text{C}$  aumentó por 160 % para la aleación Jelstar con porcelana del cuerpo y por -- 51.5 % para la aleación Olympia con la misma porcelana del cuerpo, aunque la magnitud de la última desigualdad fué la más severa.

## DISCUSION

Para las condiciones empleadas en este estudio, el diseño de la armazón no fue una causa principal de fracaso de la porcelana. La forma sobrecontorneada relativamente de los alfeizares faciales puede haber causado un mayor porcentaje de fracasos que los que hubieran ocurrido normalmente con formas de alfeizares profundas, y la asociada proporción alta de espesor de cerámica-metal puede haber contribuido a la construcción de grandes gradientes de temperatura y flexiones tensiles transitorias altas --

correspondientes en estas áreas. Sin embargo, la forma de alfeizar seleccionada para este estudio refleja una condición la cual produce uno de los estados de flexión más severos que pueden ocurrir en laboratorios comerciales.

Aunque los diseños de la armazón no demostraron una fuerte influencia sobre el porcentaje de fallas observadas, la diferencia general en las geometrías de los puentes y las coronas puede jugar un papel principal bajo ciertas condiciones de procesamiento termal de estados de desigualdad específica entre los coeficientes de contracción del metal y de la cerámica. Por ejemplo, no--ocurrieron fracaso para el sistema O-B incompatible a través del número normal de ciclos de cocción, i.e., a través de G1, cuando los especímenes fueron calentados lentamente seguido ya sea por enfriamiento lento o enfriamiento rápido. Únicamente los puentes fallaron cuando los puentes fueron enfriados lentamente (SH/SC) después de subsecuentes ciclos de cocción. Así, el procedimiento SH/FC representó las condiciones óptimas del sistema O-B.

Las fallas tardías las cuales fueron observadas después de -- que se terminaron los 9 ciclos de cocción (desde la primera cocción opaca hasta el quinto ciclo de vidrio) ocurrieron únicamente en aquellos especímenes los cuales estuvieron sujetos a un ciclo de enfriamiento lento después de que fueron calentados ya sea lenta o rápidamente (SH/SC y FI/SC). Los coeficientes de contracción termal de estos materiales, determinados en una proporción de enfriamiento lenta de  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , indicaron un aumento en la con

tracción de la cerámica del cuerpo. Esta tendencia hacia una desigualdad negativa entre el metal y su revestimiento de cerámica es reflejada por un porcentaje relativamente alto de fracasos -- tardíos bajo condiciones de enfriamiento lento.

El enfriamiento rápido tiende a reducir la influencia de una desigualdad negativa ( $\alpha_P > \alpha_M$ ) debido a la transferencia de calor más rápida desde el metal y aún mayor potencial para producir flexión compresiva en la lámina externa de la cerámica debido a un efecto de templeado (Gardon, 1980). El sistema más incompatible (O-B) sobrevivió a todos los ciclos de cocción cuando -- fué enfriado rápidamente después de un ciclo de calentamiento -- lento. Los beneficios de un ciclo de enfriamiento rápido son perfectamente reconocidos. Sin embargo, no se conoce el mecanismo -- mediante el cual una proporción de calentamiento lenta puede mejorar adicionalmente la resistencia de retención de cerámicas -- dentales. Se hipotetizó que la formación de mayor flexión compresiva dentro de la capa de vidrio --debido a su coeficiente de contracción inferior (comparado con el de la capa de porcelana del cuerpo)- y el elevado espesor de la capa vidriosa como una función del tiempo de calentamiento mayor son responsables de este efecto.

Este estudio ha demostrado también la influencia dominante de la historia de procesamiento termal sobre el desarrollo de flexiones a la tensión transitorias y residuales las cuales fueron responsables del inicio de grietas en los revestimientos de cerám

mica de modelos de puentes relevantes clínicamente. La fuerte influencia del enfriamiento lento y de los ciclos de cocción múltiples sobre el elevado porcentaje de fracasos en el segundo hasta el quinto ciclo de vidreo se ha demostrado claramente por cada uno de los 2 sistemas PFM. Aunque el aumento en la incidencia de resistencia de la porcelana con el número de ciclos de cocción es indicativo de un aumento en las flexiones a la tensión tangenciales en porcelanas cerca de la interface de metal-porcelana, es necesario un estudio posterior para determinar el efecto interactivo de las proporciones de calentamiento y enfriamiento en ambos estados de flexión transitoria y residual. También es necesaria investigación adicional para explorar los óptimos regímenes de procesamiento termal los cuales reducirán el potencial de retención inmediata y tardía en revestimientos cerámicos de grandes variables de desigualdad termal.

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

# Influence of framework design, contraction mismatch, and thermal history on porcelain checking in fixed partial dentures

K.J. Anusavice\*  
A.E. Gray

Department of Dental Biomaterials  
College of Dentistry  
University of Florida  
Gainesville, Florida 32610-0446, USA

Received October 19, 1987

Accepted May 3, 1988

\*Reprint requests

Dent Mater 5:58-63, January, 1989

**Abstract**—The objective of this study was to characterize the relative influence of contraction mismatch, framework design, furnace type, cooling rate, and multiple firings on immediate or delayed checking in fixed partial dentures. Frameworks for 60 anterior bridges (three-unit fixed partial dentures) were cast from a low-expansion Au-Pd alloy (O) and a high-expansion Pd-Ag alloy (J). A high-expansion porcelain (B) was applied to each of three framework designs. Firing was performed at heating rates of 50°C/min and 180°C/min. Specimens were cooled at two rates after each of five glazing cycles. For O-B specimens which exhibited a negative thermal contraction mismatch between 600°C and 25°C, 60% of the bridge specimens failed when they were subjected to slow cooling produced by either fast or slow heating. When J-B specimens (which exhibit a smaller negative contraction mismatch) were heated and cooled rapidly, no failures occurred through all of the firing cycles. However, cracks were observed in 13.3% of the J-B bridges which were slowly heated and rapidly cooled. Delayed cracks (after the first glaze cycle) developed over periods of up to two years only in bridges which were slowly cooled in the furnace chamber. The results of this study suggest that checking in conventional feldspathic porcelains can be prevented by slow cooling rates and an excess number of firing cycles.

The thermal contraction compatibility of metal-ceramic systems used for dental restorations cannot be precisely defined in terms of contraction coefficients and setting temperature alone. Timoshenko (1925) developed an equation for the bending stress which develops in a bimetal strip with different contraction coefficients when the strip is heated or cooled between two temperatures. This equation,  $\sigma = k \Delta\alpha\Delta T$ , indicates that the bending stress ( $\sigma$ ) depends upon a geometry and material constant ( $k$ ), the temperature-dependent difference in contraction coefficients ( $\Delta\alpha$ ) of the two metals, and the temperature difference ( $\Delta T$ ). A general expression for residual stress in ceramic veneers,

$$\sigma = k \int_{T_1}^{T_2} \Delta\alpha dT$$

can be applied to metal-ceramic systems where  $T_1$  is the glass transition temperature or setting temperature and  $T_2$  is any lower temperature of interest.

The stress which results at any temperature of interest is based on the assumption that only elastic stresses develop in the ceramic on being cooled and that the visco-elastic contribution to stress is negligible. Feldspathic porcelains for porcelain-fused-to-metal (PFM) restorations develop stress initially as the temperature of porcelain is reduced from its viscous temperature range to a temperature at which visco-elastic behavior is exhibited. Scherer (1956) asserted that analyses of residual stresses in the ceramic layer of split rings which are based on elastic behavior can be seriously in error, since metal-ceramic specimens may be strongly influenced by the visco-elastic nature of

the ceramic structure. DeHoff and Anusavice (1985) have suggested, from analyses of ceramic-veneered split-metal rings of a base metal alloy, that increases in the thermal contraction coefficient of body porcelain with multiple firings should cause an increase in the levels of residual tensile stress near the opaque porcelain-body porcelain interface, compared with the stress level which existed after the previous firing cycle. The influence of a unit increase in the contraction coefficient of opaque porcelain on the corresponding increase in ceramic stress was only 26.3% as high as that caused by a unit increase in the thermal contraction coefficient of body porcelain.

The transient and residual stresses which develop in PFM crowns or fixed partial dentures during cooling from the setting temperature of porcelain to any particular temperature of interest are dependent on the thermal contraction difference between metal and porcelain, the setting temperature of porcelain, the geometry of the prosthesis, and the elastic constants of the materials used. Other variables, such as the cooling rate and number of firing cycles, are also known to affect the thermal expansion and contraction coefficient of porcelain (Dersch, 1982).

There is a dearth of information in the dental literature on the incidence of porcelain checking in clinically relevant prostheses. The geometry of fixed partial dentures varies widely because of differences in tooth morphology, tooth preparation options, occlusion requirements, esthetic demands, and the design preferences of laboratory technicians. Simple shapes—such as metal-ceramic strips, cylinders, or spheres—are useful for characterizing the influence of thermal prop-

erties, mechanical properties, and the thermal history of the ceramic on the transient and residual stresses which develop during the cooling process. However, since the thermally induced stresses in metal-ceramic systems are geometry-dependent, compatibility must ultimately be defined on the basis of clinically-shaped prostheses as well as thermal properties, mechanical properties, and the precise thermal conditions to which the ceramic materials are exposed. The objective of this pilot study was to determine the relative influence of framework design, metal-ceramic contraction mismatch, heating rate, cooling rate, and number of firing cycles on immediate or delayed checking in ceramic veneers of three-unit fixed partial dentures (FPD).

#### MATERIALS AND METHODS

Two heating rates, two cooling rates, three bridge designs, a compatible metal-ceramic system (J-B), and an incompatible metal-ceramic (O-B) system were selected for testing. Information on these materials is given in Table 1. Biobond porcelain (B), a high-expansion ceramic which has been considered to be thermally incompatible with the low-expansion Olympia alloy (O) but thermally compatible with the high-expansion Jelstar alloy (J), was used as the veneer material for the three-unit bridges.

Sixty anterior three-unit partial dentures (FPD) were prepared for each of the two metal-porcelain systems, O-B and J-B. Wax patterns of three FPD designs—facial porcelain coverage, facial plus partial lingual porcelain coverage, and full-porcelain coverage—were prepared from

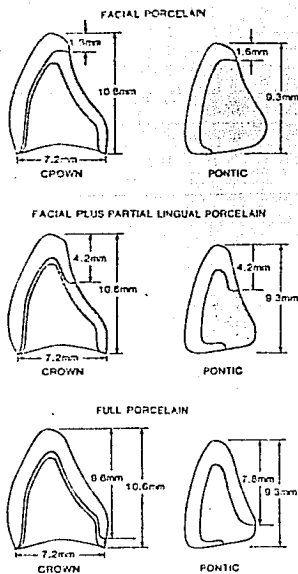


Fig. 1. Crown and pontic dimensions for the three experimental designs.

splint rubber molds. Shown in Fig. 1 are illustrations of the pontic and central incisor crown for each of the three designs. The general design features of the cuspid crown are similar to those of the central incisor crown and are not shown here. The bridge patterns which were prepared for Olympia alloy specimens were invested in a phosphate-bonded investment (Ceranzgold 2, Whip Mix Corporation, Louisville, KY). The

patterns for Jelstar alloy specimens were invested in a carbon-free, phosphate-bonded investment (Hi Temp 2, Whip Mix Corporation, Louisville, KY). Burnout procedures were performed according to the manufacturer's directions. A Thermatrol 2500 Casting Machine (J. F. Jelenko and Company, Armonk, NY 10504) was used to cast the Olympia specimens. An Ecco Induction Casting Machine (Ecco High Frequency Corp., North Bergen, NJ) was employed for melting and casting the Jelstar specimens. The castings were then allowed to cool in room air. After being deinvested and cleaned, the specimens were ground to 0.3 mm on surfaces to receive porcelain.

The Olympia bridges were oxidized according to the manufacturer's instructions. The Jelstar bridges received a thin coat of metal conditioner, Color Prep (J. F. Jelenko and Company, Armonk, NY 10504), before being fired. Each specimen was veneered with two 0.15-mm layers of opaque porcelain and two 0.50-mm layers of body porcelain.

A Ney System S Furnace (The J.M. Ney Company, Bloomfield, CT 06002) was used for slow heating (56°C/min) of the specimens, and the Multimat MC furnace (Dentsply International, Inc., York, PA 17405) was employed for rapid heating procedures (180°C/min). Shown in Fig. 2 are the approximate heating curves employed for the porcelain firing cycles. For all slow-cooling procedures, each specimen was kept inside the closed chamber of the Multimat MC furnace (designated M) at the end of the heating cycle, and the power was shut off. Specimens

TABLE 1  
MATERIALS USED FOR SPECIMEN PREPARATION

Product Information	Batch Number	Manufacturer
Biobond Shademat Opaque Shade #051	Lot G11	Dentsply International, Inc. York, PA 17405
Biobond Body 1750 VF Shade #B59	Lot D236	Dentsply International, Inc. York, PA 17405
Jelstar (Pd-Ag Alloy)	Lot 294003	J. F. Jelenko and Company Armonk, NY 10504
Color Prep (Surface Conditioner for Jelstar Alloy)	Lot 11482	J. F. Jelenko and Company Armonk, NY 10504
Olympia (Au-Pd Alloy)	Lot 1004 061563	J. F. Jelenko and Company Armonk, NY 10504

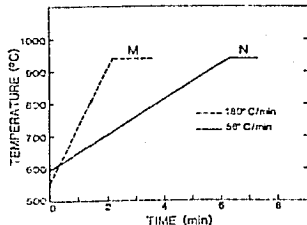


Fig. 2. Heating profiles for specimens fired in furnace M and furnace N.



which were fired at a slow heating rate in the Ney furnace (designated N) were transferred immediately to the fast-heating furnace (M) which was preheated to 910°C, and then slowly cooled when the power was shut off. The slowly-cooled specimens were removed for inspection after they reached room temperature. For all fast-cooling procedures, specimens were removed immediately from either furnace M or furnace N and were cooled in ambient air.

The specimens were divided according to four heating-cooling conditions: fast heating and fast cooling (FH/FC), fast heating and slow cooling (FH/SC), slow heating and fast cooling (SH/FC), and slow heating and slow cooling (SH/SC). All specimens were subjected to nine firing cycles: opaque 1 (O1), opaque 2 (O2), body 1 (B1), body 2 (B2), glaze 1 (G1), glaze 2 (G2), glaze 3 (G3), glaze 4 (G4), and glaze 5 (G5). Following each of these firing cycles, the specimens were inspected for the presence or absence of cracks, by three methods: fluorescent light illumination, fiberoptic transillumination, and inspection of penetrant dye (Dye #972, C850, Uresco Ardrex, Cerritos, CA 90701) with ultraviolet light illumina-

tion. Specimens were examined within an hour after being fired. After the G5 stage, inspection was carried out on a daily basis during the first week, weekly for three months, and then monthly thereafter. The specimens were stored in room air at 23.3°C and a relative humidity level of 58% for periods ranging from nine months to two years.

The percent contraction values and thermal contraction coefficients of the opaque porcelain, body porcelain, and two alloys were determined from measurements in an Orton Model EK2 dilatometer (The Edward Orton Jr. Ceramic Foundation, Columbus, OH 43201). The alloy cylinders were 6 mm in diameter and 50.8 mm

in length. The dimensions of the porcelain bars were 6 mm × 6 mm × 50.8 mm. To avoid the confounding effect of structural relaxation in porcelain during heating of the dilatometry specimens, we used only data from the first contraction curve. A cooling rate of 3°C/min was maintained from an upper temperature of 600°C for both the porcelain and alloy measurements. A minimum of two specimens was used for each alloy or porcelain product.

## RESULTS

### *Influence of alloy-porcelain system*

Shown in Fig. 3 is a bar graph of the cumulative percentage of FPD failures for the O-B and J-B systems as a function of each firing stage and the aging period or post-G5 observational period. The tabulated values are given in Table 2. The cumulative percentage was computed by dividing the cumulative number of failed bridges through each specific stage (multiplied by 100) by the total number of bridges fabricated for that given set of conditions. Thus, each of the vertical bars in Fig. 3 represents 60 bridge specimens prepared with the three design options. For each of the two alloy-ceramic systems, the specimens consisted of four groups of 15 specimens each. The four groups were subjected to one of four heating-cooling treatments, i.e., FH/FC, FH/SC, SH/FC, and SH/SC. Note that the percentage of O-B failures was consistently greater than that for the J-B system. The greatest percentage change for O-B specimens occurred between the G4 and G5 stages (10%) and also between G5 and the aging period (10%). For J-B specimens, the largest increase in failures (15%) occurred between the G4 and G5 stages. These results indicate that multiple firings were a principal causative factor for the failure of O-B and J-B systems.

### *Influence of framework design and thermal history*

Overall, framework design showed no consistent effect on the failure incidence. The method of Grizzle *et al.* (1969) for categorical data analysis was applied to all bridge data, and no statistically significant differences were found ( $p > 0.05$ ) among the

TABLE 2  
CUMULATIVE PERCENTAGE OF BRIDGE FAILURES FOR ALL CONDITIONS

Stage	Cumulative Percentage	
	O-B	J-B
B1	5.0	3.3
B2	8.3	3.3
G1	16.7	6.7
G2	16.7	11.7
G3	18.3	11.7
G4	18.3	11.7
G5	28.3	26.7
Aged	38.3	31.7

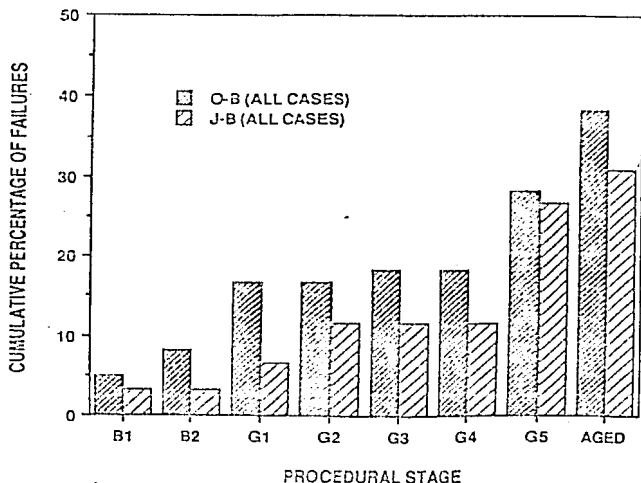


Fig. 3. Cumulative percentage of failures as a function of procedural stage.

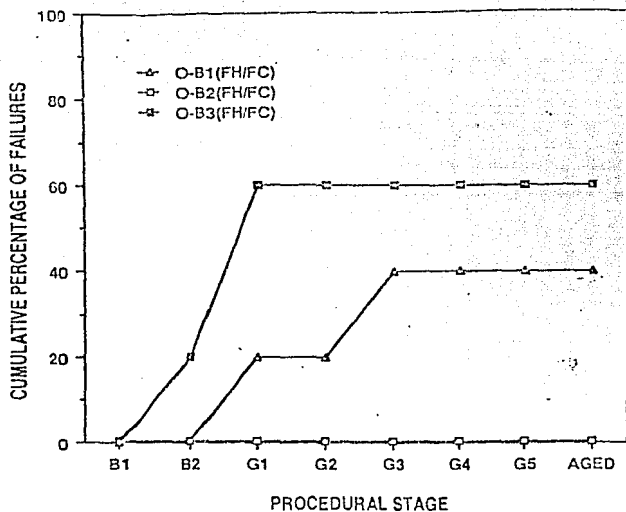


Fig. 4. Cumulative percentage of O-B bridge failures for three designs and the fast-heating fast-cooling treatment.

three bridge designs as a function of heating-cooling treatment or procedural stage. Shown in Fig. 4 is a plot of cumulative failure percentage of O-B specimens subjected to the fast-heating/fast-cooling (FH/FC) treatment as a function of procedural stage for the three bridge designs. The facial plus partial lingual porcelain design (O-B2) showed no failures through all stages, while the failure percentage for the facial porcelain design (O-B1) and the full-porcelain design (O-B3) amounted to 40% at the G3 stage and 60% at the G1 stage, respectively. No checking was observed in the J-B specimens for any of the three designs when the FH/

FC treatment was employed. In contrast, Fig. 5 shows that, for O-B bridges subjected to the FH/SC treatment, all of the facial plus partial coverage designs (O-B2) failed at the G1 stage, while none of the full coverage units (O-B3) failed until four additional glazing cycles had been completed. For the SH/FC treatment, all 15 of the O-B bridges survived the seven firing cycles and the aging period of nine months to two years.

#### Influence of thermal history and multiple firings

The combination of heating and cooling rate and multiple firings had a

TABLE 3  
RESULTS OF STATISTICAL ANALYSES

Variable	O-B	J-B
Bridge Design	N.S.	N.S.
Heating-Cooling Treatment	0.022	N.S.
Individual Stages	N.S.	0.008
Grouped Stages: B1-B2, G2-G5, Aged	N.S.	0.041
Heating-Cooling Treatment × Design	N.S.	N.S.
Heating-Cooling Treatment × Stage	0.009	0.028
Design × Grouped Stages	N.S.	N.S.
Heating-Cooling Treatment × Grouped Stages	N.S.	N.S.
Design × Individual Stage	N.S.	N.S.

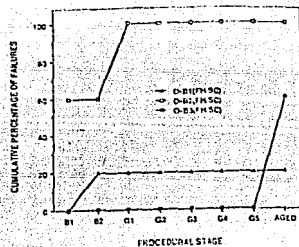


Fig. 5. Cumulative percentage of O-B bridge failures for the three bridge designs and the fast-heating/slow-cooling treatment.

major influence on the percentage of bridge failures. A nonparametric analysis of failure data using the method of Grizzle *et al.* (1969) revealed that a two-way interaction between heating-cooling treatment and procedural stage was statistically significant for both the O-B bridge specimens ( $p=0.028$ ) and the J-B specimens ( $p=0.009$ ). A summary of the nonparametric statistical analyses is given in Table 3.

The relative susceptibility of O-B bridges to checking failure under multiple firings and variable heating and cooling conditions is shown in Fig. 6. Note that no failures occurred for the SH/FC treatment and that no failures occurred for the SH/SC treatment until the G5 cycle was completed. For these failures, only the pontics were involved. In contrast, both of the fast-heating procedures (FH/FC, FH/SC) caused checking of the O-B specimens at the early firing stages (B1, B2, and G1).

As shown in Fig. 7, all 15 of the J-B bridge specimens which were

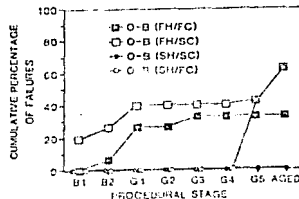


Fig. 6. Cumulative percentage of O-B bridge failures for the four thermal treatments.

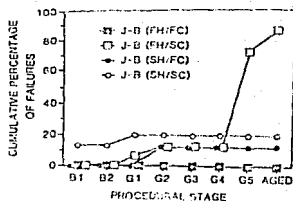


Fig. 7. Cumulative percentage of failures for J-B bridges for the four thermal treatments.

subjected to FH/FC conditions survived all of the firing cycles and showed no evidence of delayed crack formation for a period of nine months to two years. For the FH/SC treatment, none of the pontics failed, while 13.3% of the crowns failed after the G2 cycle. However, the percentage of bridge failures increased catastrophically—to 73.3% and 56.7%—at the G5 stage and during the aging period, respectively.

A summary of the actual percent-

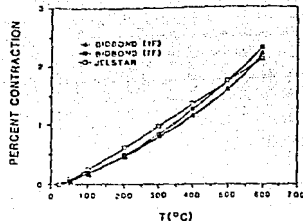


Fig. 8. Percent contraction versus temperature for Jelstar alloy and Bionond body porcelain subjected to one and seven firings.

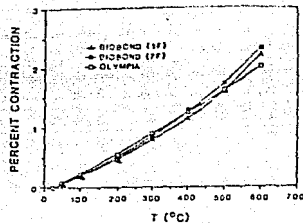


Fig. 9. Percent contraction versus temperature for Olympia alloy and Bionond body porcelain subjected to one and seven firings.

age of failures by grouped stages (B1 through G1, G2 through G5, and aged) is given in Table 4. The actual percentage is determined by dividing the number of failed bridges (multiplied by 100) which occurred during a series of firing cycles or the aging period by the number of intact specimens available at the beginning of the grouped stage or aging period. As an example, for the J-B specimens with a facial design which were subjected to the FH/SC treat-

ment, three of five specimens (60%) failed during the G2-G5 stages, and the remaining two specimens (100%) failed during the aging period. The code numbers 2 and 3 refer to the facial plus partial lingual porcelain design and the full-porcelain coverage design, respectively.

#### Influence of multiple firings on contraction behavior of porcelain

The effects of multiple firings of Bionond body porcelain on the shift of the percent contraction versus temperature curves relative to Jelstar and Olympia alloys are shown in Figs. 8 and 9, respectively. Note the increase in percent contraction of the body porcelain subjected to seven firings compared with one firing. Although the change in percent contraction appears to be small, the change in the computed  $\alpha$  value is significant. For the Olympia alloy, a greater negative contraction difference ( $\alpha_7 - \alpha_1$ ) exists between the alloy and porcelain at the higher temperature range. This change represents an increased potential for the development of higher axial tensile stress and hoop tensile stress in the porcelain veneer.

Summarized in Table 5 are the thermal contraction coefficients,  $\alpha$ , between 400°C, 500°C, and 600°C and the reference temperature of 25°C. The  $\alpha$  values for three opaque porcelain firings (O3) and one body porcelain firing (B1) represent the values which would exist at the B1 stage for the experimental bridge specimens. Likewise, the  $\alpha$  values for nine opaque porcelain firings (O9) and seven body porcelain firings (B7)

TABLE 4  
SUMMARY OF ACTUAL FAILURE PERCENTAGE FOR O-B AND J-B BRIDGE SPECIMENS

Stage	Thermal Treatment	O-B Design			J-B Design		
		1	2	3	1	2	3
B1-G1	FH/FC	20	—	60	—	—	—
	FH/SC	20	100	—	—	20	—
	SH/FC	20	—	—	—	20	—
	SH/SC	—	—	—	40	—	20
G2-G5	FH/FC	25	—	—	—	—	—
	FH/SC	—	—	—	60	50	80
	SH/FC	—	—	—	40	—	—
	SH/SC	20	20	80	—	—	—
Aged (Delayed)	FH/FC	—	—	—	—	—	—
	FH/SC	—	—	60	100	—	—
	SH/FC	—	—	—	—	—	—
	SH/SC	50	25	—	—	—	—

TABLE 5  
THERMAL CONTRACTION COEFFICIENTS,  $\alpha$ , AND CONTRACTION MISMATCH,  $\alpha_m - \alpha_p$ , FOR THE MATERIALS STUDIED

Temperature Range (°C)	Contraction Coefficient ( $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )							Contraction Mismatch, $\alpha_m - \alpha_p$ ( $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )		
	Alloy J	Alloy O	O3	B1	O9	B7	J-B1	J-B7	O-B1	O-B7
400 to 25	14.5	13.4	13.9	12.4	14.0	13.5	2.1	1.0	1.0	0.1
500 to 25	14.6	13.7	14.6	13.5	14.6	14.6	1.1	0.0	0.2	-0.9
600 to 25	14.8	14.0	15.7	15.3	13.7	16.1	-0.5	-1.3	-1.3	-2.1

represent the relative contraction behavior at the G5 stage for the experimental bridge specimens. Since the glass transition temperatures of these porcelains are only approximate and are dependent on cooling rate, the three temperature limits of 190°C, 500°C, and 600°C are given for comparative purposes. Based on expansion data obtained from Biolond porcelain, Fahlbusch *et al.* (1951) reported that, at a heating rate of 3°C/min, the glass transition temperatures of opaque porcelain and body porcelain were 612°C and 574°C, respectively. Thus, for relative comparisons of mismatch effects at slow cooling rates, the contraction data for 600°C may be the most reasonable to use in the present study. Note in Table 5 that the contraction coefficient of the opaque porcelain was stable from three firings (O3) to nine firings (O9). However, the contraction coefficient of body porcelain increased appreciably from one firing (B1) to seven firings (B7). Likewise, the contraction coefficient difference or mismatch between metal and body porcelain increased significantly from one firing of body porcelain to seven firings. This coefficient mismatch between 600°C and 25°C increased by 160% for Jelstar alloy with body porcelain and by 61.5% for Olympia alloy with the same body porcelain, although the magnitude of the latter mismatch was the most severe.

## DISCUSSION

For the conditions employed in this study, framework design was not a principal cause of porcelain failure. The relatively overcontoured shape of the facial embrasures may have caused a greater percentage of failures than would normally occur with deep embrasure form, and the associated high ceramic-to-metal thickness ratio may have contributed to the build-up of large temperature gradients and corresponding high transient tensile stresses in these areas. However, the embrasure form chosen for this study reflects a condition which produces one of the most severe stress states which can occur in commercial laboratories.

Although the framework designs did not demonstrate a strong influence on the percentage of failures

observed, the general difference in pontic and crown geometries may play a principal role under certain thermal processing conditions for specific states of mismatch between the metal and ceramic contraction coefficients. For example, no failures occurred for the incompatible O-B system through the normal number of firing cycles, i.e., through G1, when the specimens were slowly heated followed either by slow cooling or rapid cooling. Only the pontics failed when the bridges were slowly cooled (SH/SC) after subsequent firing cycles. Thus, the SH/FC procedure represented the optimum conditions for the O-B system.

Delayed failures which were observed after completion of the nine firing cycles (from the first opaque bake through the fifth glazing cycle) occurred only in those specimens which were subjected to a slow cooling cycle after being heated either slowly or rapidly (SH/SC and FH/SC). Thermal contraction coefficients for these materials, determined at a slow cooling rate of 3°C/min, indicate an increase in contraction of the body ceramic. This trend toward a negative mismatch between metal and its ceramic veneer is reflected by a relatively high percentage of delayed failures under slow cooling conditions.

Rapid cooling tends to reduce the influence of a negative mismatch ( $\alpha_p > \alpha_c$ ) because of the more rapid heat transfer from the metal and a greater potential for producing compressive stress in the outer layer of ceramic due to a tempering effect (Garbond, 1950). The more incompatible system (O-B) survived all firing cycles when it was cooled rapidly after a slow heating cycle. The benefits of a rapid cooling cycle are well-recognized. However, the mechanism by which a slow heating rate may further improve the checking resistance of dental ceramics is not known. It is hypothesized that the formation of higher compressive stress within the glaze layer—because of its lower contraction coefficient (compared with that of the body porcelain layer)—and the increased thickness of the glaze layer as a function of the longer heating time are responsible for this effect.

This study has also demonstrated

the dominant influence of the thermal processing history on the development of transient and residual tensile stresses which were responsible for crack initiation in the ceramic veneers of clinically relevant bridge models. The strong influence of slow cooling and multiple firing cycles on the increased percentage of failures in the second through fifth glazing cycles has been clearly demonstrated by each of the two PFM systems. Although the increase in the porcelain checking incidence with number of firing cycles is indicative of an increase in the tangential tensile stresses in porcelain near the metal-porcelain interface, further study is needed to determine the interactive effect of heating and cooling rates on both the transient and residual stress states. Additional research is also needed to explore the optimum thermal processing regimens which will reduce the potential for immediate and delayed checking in ceramic veneers for variable degrees of thermal mismatch.

## ACKNOWLEDGMENTS

The authors gratefully acknowledge the assistance of Dr. Chiayt Shen with the data analysis and Mr. Bahram Hojjatie for performing the dilatometry measurements.

## REFERENCES

- DELHOFF, P.H. and ASSUNÇAO, K.J.: Dent. Mater. Strip Equation, *J Dent Res* 64: 1337-1344.
- DOUSCH, P. (1952): Thermal Compatibility of Materials for Porcelain-fused-to-Metal (PFM) Restorations, *Ceramic Forum International/Dr. Keram Ges* 59: 1-5.
- FAHLBUSCH, C.W.; HAHNENBERG, D.T.; and TWISS, S.W. (1951): Glass Transition Temperatures of Dental Porcelain, *J Dent Res* 60: 995-998.
- GANNON, R. (1959): Thermal Tempering of Glass. In: *Glass Science and Technology*, Vol. 5. Elasticity and Strength in Glasses, D.R. Uhlmann and N.J. Kreidl, Eds., New York: Academic Press, pp. 149-216.
- GRIZZLE, J.E.; STARKER, C.F.; and KOON, G.G. (1969): Analysis of Categorical Data by Linear Models, *Biometrics* 25: 495-504.
- SCHIFFER, G.W. (1956): Split Ring Composite. In: *Relaxation in Glass and Composites*, G.W. Scheer, Ed., New York: John Wiley and Sons, Inc., pp. 238-257.
- TIMOSHENKO, S. (1925): Analysis of Bimetal Thermal Strains, *J Opt Soc Am* 11: 233-256.

## CONCLUSIONES

La finalidad de éste estudio fué tratar de conocer algunos aspectos de la porcelana dental, sus usos e inconvenientes así como los fenómenos que se presentan durante su procesamiento; de ésta manera como Cirujanos Dentistas debemos conocer y tener cuidado para no caer en errores lamentables para el paciente y para uno mismo como profesionalista.

De acuerdo con las investigaciones hechas podemos concluir que las porcelanas dentales son un material de restauración que presenta inconvenientes que debemos evitar; uno de ellos es la contracción que se aprecia durante la cocción.

El conocimiento de elementos que favorecen a las porcelanas para mejorarlas ha sido de gran utilidad como es el caso del agregado de alúmina para darle mayor dureza; descubrimientos como éstos, han dado a la porcelana un lugar muy especial como material restaurativo.

La adhesión de la porcelana a un metal es otro de los éxitos de los investigadores que va en beneficio de su uso. Con respecto a la investigación podemos decir que un buen grabado da a la porcelana un magnífico resultado en su sellado adhesivo.

Para finalizar podemos decir que uno de los principales enemigos de nuestras porcelanas son las fracturas, además de su alto costo; de ahí que debemos poner especial interés para seleccionar el lugar donde se colocarán.

## BIBLIOGRAFIA

1.- La Ciencia de los Materiales Dentales.

De Skinner.

8a. Edición.

2.- Materiales Dentales.

De Williams J. O'Bien.

3.- Official Publication of. The Academy of.

Dental Materials.

Editor: Franklin A. Young, Charleston, S.C.U.S.A.

Volúmen 4 - No. 4 August. 1988. Pag. 187.

Volúmen 4 - No. 6 December. 1988. Pag. 328.

Volúmen 5 - No. 1 January. 1989. Pag. 51 y 58.