



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

Estudio in-vitro de la corrosión y liberación de iones de los metales utilizados en prótesis dental como consecuencias del cepillado dental y pastas dentales

Claudia Molina Gil



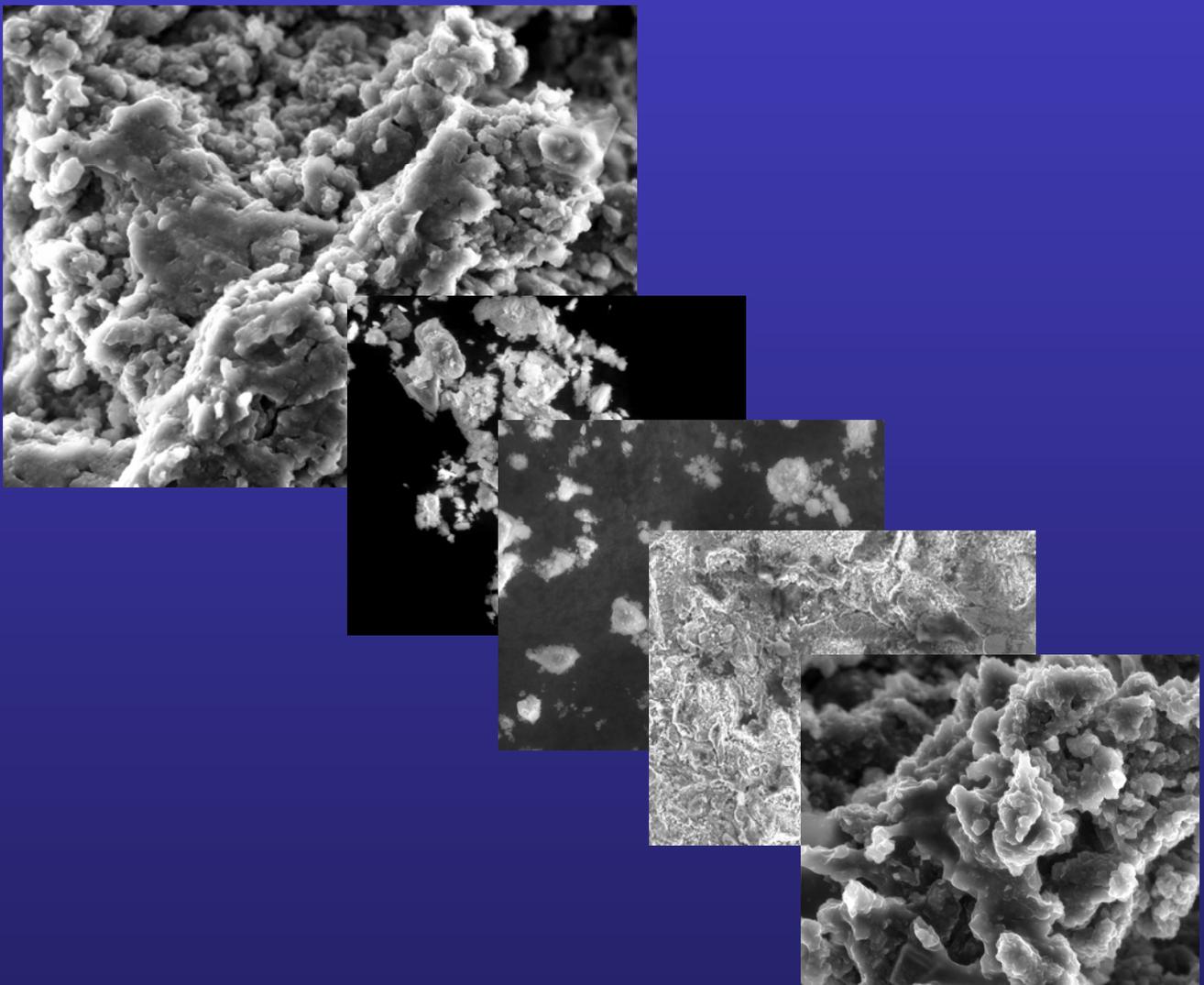
Aquesta tesi doctoral està subjecta a la llicència **Reconeixement- NoComercial – SenseObraDerivada 4.0. Espanya de Creative Commons.**

Esta tesis doctoral está sujeta a la licencia **Reconocimiento - NoComercial – SinObraDerivada 4.0. España de Creative Commons.**

This doctoral thesis is licensed under the **Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivs 4.0. Spain License.**

Tesis Doctoral

*ESTUDIO IN-VITRO DE LA CORROSIÓN Y
LIBERACIÓN DE IONES DE LOS METALES
UTILIZADOS EN PRÓTESIS DENTAL COMO
CONSECUENCIA DEL CEPILLADO DENTAL Y
PASTAS DENTALES*



Claudia Molina Gil
Universitat de Barcelona
Facultad d' Odontologia

UNIVERSITAT DE BARCELONA

FACULTAT D' ODONTOLOGIA

Estudio in-vitro de la Corrosión y liberación de iones de los metales utilizados en prótesis dental como consecuencia del cepillado dental y pastas dentales

Tesis presentada para optar al grado de Doctor en Odontología por
Claudia Molina Gil, Licenciada en Odontología.

Directores: Dr. Jordi Samsó Manzanedo.

Dr. José María Manero Planella.

Programa de Doctorado: Técnicas Clínicas en Odontoestomatología.

Departament d' Odontoestomatologia.

Año 2001-2003

Tutor: Xavier Chimenos.

Barcelona, Junio 2009

A mis padres. A mi familia. A Javier y Judit.

AGRADECIMIENTOS.

En primer lugar quiero expresar mi infinito agradecimiento por la ayuda incondicional de mis directores de tesis el Dr. José María Manero Planella y el Dr. Jordi Samsó Manzanedo. Por su apoyo, sus ánimos, espíritu de trabajo, su buen humor, sus consejos y su dedicación. Han sido los principales pilares de este trabajo de investigación.

En segundo lugar al Dr. Joan Salsench Cabre, por su interés, apoyo sin él no hubiera sido posible su realización.

En tercer lugar al equipo de Investigación de la Universidad Politécnica de Cataluña, (UPC). Dr. Francisco Javier Gil Mur. A los responsables del laboratorio de biomateriales especialmente a Pablo Sevilla. Al "Servicio Científico –Técnico de la Universidad de Barcelona".

A mis compañeros de trabajo de la universidad de Barcelona, por su amistad, apoyo, acogida y su interés para que me sintiera como en casa.

Al Dr. Jordi Martínez Gomis. Por su apoyo y dedicación. A Luis Nogues compañero de trabajo.

Al equipo de trabajo de la clínica, Mónica, Montse, Ana, Francisco. Por su colaboración y paciencia.

Una mención especial la debo a mis padres, a mi familia, a mi marido y mi hija, a mi sobrina Diana cuyos conocimientos informáticos han ayudado mucho en la presentación y organización, sin su apoyo no hubiese sido posible su realización.

INDICE

I. JUSTIFICACIÓN DE LA TESIS.....	11
II. INTRODUCCIÓN.....	19
• Historia de los metales y su aplicación en odontología.....	21
2.1. PROPIEDADES MECANICAS DE LAS ALEACIONES USADAS EN ODONTLOGÍA.	25
2.1.1. Dureza.....	25
2.2. CLASIFICACION DE LAS ALEACIONES DE USO DENTAL.	29
• Introducción.....	29
2.2.1. TIPOS DE METALES.....	30
• Metales nobles.....	30
• Metales no-nobles.....	31
• Metales seminobles.....	31
• Metales preciosos.....	31
2.2.2. TIPOS DE ALEACIONES.....	32
2.2.2.1. Aleaciones de metales nobles.....	34
2.2.2.1.1. Aleaciones de oro.....	34
2.2.2.1.2. Indicaciones de las aleaciones de oro.....	35
2.2.2.1.3. Características de los metales de la aleación.....	37
2.2.2.1.4. Aleaciones de oro-platino-paladio.....	40
2.2.2.1.5. Aleaciones de oro-paladio-plata.....	40
2.2.2.1.6. Aleaciones de oro-paladio.....	40
2.2.2.1.7. Aleaciones de paladio-plata.....	40
2.2.2.1.8. Aleaciones de alto contenido en paladio.....	41
2.2.2.2. Aleaciones de metales no-nobles.....	41
2.2.2.2.1. Aleaciones de cromo-níquel.....	42
2.2.2.2.2. Aleaciones cromo-cobalto.....	43

2.2.2.3. Titanio.....	44
2.2.2.3.1. Propiedades físicas.....	45
2.2.2.3.2. Aleaciones de titanio.....	49
2.2.2.3.3. Biocompatibilidad.....	50

2.3 COLADO. (SOLIDIFICACIÓN MOLDEO A LA CERA PÉRDIDA).

2.3.1. Introducción.....	52
2.3.1.1. Microestructuras coladas.....	53
2.3.1.2. Microestructuras procesadas en frío.....	54
2.3.2. Materiales.....	54
2.3.2.1. Ceras.....	54
2.3.2.2. Revestimientos.....	55
2.3.2.2.1. Requisitos de los revestimientos.....	55
2.3.2.2.2. Materiales de revestimiento.....	56
• Materiales con aglutinantes de yeso.....	56
• Materiales con aglutinantes de sílice.....	58
• Materiales con aglutinantes de fosfato.....	60
2.3.2.2.3. Propiedades de los materiales de revestimiento.....	61
• Estabilidad térmica.....	61
• Porosidad.....	62
• Expansión de compensación.....	62
2.3.2.2.4. Aplicaciones.....	65
2.3.2.3. Bebederos.....	65
2.3.2.4. Crisoles.....	66
2.3.3. Maquinas para colado.....	66
2.3.4. Fundido de la aleación y colado.....	67
2.3.5. Terminado del colado.....	68
2.3.6. Microestructura del colado.....	69
2.3.6.1. Proceso de solidificación.....	69
• Zona de enfriamiento rápido.....	69
• Zona columnar.....	70

• Zona central o equiaxial.	71
• 2.3.7. Alteraciones y defectos del colado	72
2.3.7.1. Tipos de defectos de los colados.	72
• Efecto de aleta	72
• Efecto colado incompleto	72
• Efecto de porosidad	73
• Efecto de colado de tamaño inadecuado.....	73
• Efecto de las características del revestimiento en la distorsión del colado	73
• Efectos del calentamiento del cilindro.....	74
• Efecto de la colocación de los bebederos	74
• Efecto de la temperatura del colado	75
• Efecto de la máquina de colar.....	75

2.4. PROPIEDADES QUIMICAS DE LAS ALEACIONES USADAS EN ODONTOLOGIA: LA CORROSIÓN	77
2.4.1 Introducción.....	77
2.4.2 Definición	77
• El entorno oral	79
2.4.3. Clasificación de la corrosión	79
• Corrosión química	79
• Corrosión electroquímica	80
2.4.4. Escala electromotriz	82
2.4.5. Corrosión galvánica o electrogalvanismo.....	83
2.4.6. Factores que actúan sobre la corrosión.....	85
2.4.7. Potencial de electrodo.....	85
2.4.8. Polarización	86
• Polarización anódica y catódica	87
• Pasividad.....	88
2.4.9. Medidas potencioestáticas.....	88
• Corrosión por tensión	90

• Electro deposición	90
2.5.0. Clasificación de los metales y aleaciones según su resistencia a la Corrosión.....	91
• Introducción.....	91
• Tendencia a la corrosión de un metal	92
2.5.0.1. Corrosión de los diferentes tipos de aleaciones.....	92
2.5.0.1.1. Corrosión de las aleaciones nobles introducción.....	92
• Corrosión de las aleaciones nobles de base oro.....	93
• Corrosión de las aleaciones nobles de base paladio	94
2.5.0.1.2. Corrosión de las aleaciones no nobles introducción	95
• Corrosión de las aleaciones de cromo cobalto.....	95
• Corrosión de las aleaciones de cromo- níquel	96
• Corrosión de las aleaciones de base cobre.....	97
• Corrosión de las aleaciones de base titanio	98
2.5.0.1.3. Consecuencias de la corrosión electroquímica y liberación de iones metálicos en el organismo	98
2.5. CEPILLADO DENTAL, DENTÍFRICOS SALIVA.....	101
• Introducción.....	101
2.5.1. Historia del cepillado dental	102
2.5.2. Métodos del cepillado dental.....	103
2.5.3. Frecuencia del cepillado dental	104
2.5.4. Cepillos dentales.....	105
• Introducción.....	105
2.5.4.1. Tipos de cepillo dental.....	105
2.5.5. Dentífricos	107
2.5.5.1. Historia de los dentífricos.....	107
2.5.5.2. Función de los dentífricos	108
2.5.5.3. Componentes de los dentífricos.....	109
2.5.5.4. Abrasividad de los dentífricos	111
2.5.5.5. Factores que modifican la abrasividad del dentífrico.....	112

• Factores extraorales	112
• Factores intraorales.....	113
2.5.5.6. Requisitos de la norma ISO 11609:1995	113
2.5.6. Saliva	115
III. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	119
3.1. Hipótesis	121
3.2. Objetivos.....	122
IV. ENSAYO DE ABRASION POR CEPILLADO DENTAL	125
4.1. Fabricación de las aleaciones Cr-Ni, Cr-Co y Ti Cp mediante la técnica de la cera Perdida	127
4.1.1. Construcción de los moldes de cera y bebederos	128
4.1.2. Fabricación del revestimiento para Cr-Ni, Cr-Co, Ti Cp.	131
4.1.3. Proceso del colado de los metales	135
4.1.3.1. Proceso del colado para el Cr-Ni y Cr-Co.....	136
4.1.3.2. Proceso del colado para el titanio	138
4.1.4. Rotura del revestimiento y preparación de las superficies metálicas ..	140
4.1.4.1. Preparación de las muestras metálicas Cr-Ni y Cr-Co	140
4.1.4.2. Preparación de las muestras metálicas para el titanio.....	142
4.2. Diseño experimental del simulador de cepillado dental.....	145
4.2.1. Descripción del equipo de laboratorio.....	145
4.2.2. Condiciones experimentales del ensayo	149
4.2.2.1 Soluciones líquidas	149
4.2.2.2 Tiempos de cepillado.....	151
4.2.2.3. Tipos de pastas dentífricas.....	152

4.3. Caracterización Química y microestructural de las aleaciones obtenidas	
Cr-Ni, Cr-Co, Ti Cp	155
4.4. Descripción del ensayo	159
V. CARACTERIZACIÓN MECANICA-ENSAYO DE MICRODUREZA	161
5.1. Material y método experimental	163
5.2. Caracterización superficial mediante microscopia electrónica.....	165
5.3. Resultados experimentales.....	167
5.3.1. Estadística.....	169
5.4. Discusión.....	171
5.5. Conclusiones.....	175
VI. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUIMICA CORROSIÓN.....	177
6.1. Material y método experimental	179
6.1.1. Celda electroquímica	179
6.1.2. Electrolito.	180
6.1.3. Preparación de las muestras.....	181
6.1.4. Ensayos de circuito abierto.....	182

6.1.5. Ensayos de voltametría cíclica (vc)	183
6.2. Resultados experimentales.....	185
6.2.1. Resultados de los ensayos de circuito abierto y Voltametría cíclica.....	185
6.2.2. Estudio estadístico	187
6.3. Discusión de resultados	189
6.3.1. Comportamiento de la corrosión de los materiales Ensayados sin pasta Dental	189
6.3.2. Comportamiento de la corrosión de los materiales ensayados con pasta Dental	194
6.3.2.1. Efecto del acabado superficial.....	194
6.3.2.2. Efecto del desgaste superficial producido por el cepillado dental	197
6.4. Conclusiones.....	199
VII. LIBERACIÓN DE IONES METALICOS.....	201
7.1. Material y método experimental	203
7.2. Resultados experimentales.....	206
7.2.1. Solución de hank´s sin pasta dental.....	206
7.2.2. Solución de hank´s + pasta Rembrandt	207
7.2.3. Solución de hank´s + pasta Colgate total	208
7.2.4. Solución de hank´s + pasta Sensation blanqueador.....	209
7.2.5. Solución de hank´s + pasta Bugs Bunny	210
7.2.6. Estudios estadísticos	211
7.3. Discusión.....	213

7.4. Conclusión	219
VIII. CONCLUSIONES GENERALES	221
8.1. Conclusiones generales caracterización mecánica ensayo de microdureza	223
8.2. Conclusiones generales caracterización electroquímica corrosión	224
8.3. Conclusiones generales liberación de iones metálicos	225
IX. BIBLIOGRAFIA	227
X. ANEXO	

I. JUSTIFICACIÓN.

1. JUSTIFICACIÓN DE LA TESIS.

En la actualidad existen estudios completos sobre el comportamiento a corrosión y la reacción generada en el tejido del entorno en ensayos *in vivo* de diferentes elementos químicos (Steinemann, S. G. 1980, Steinemann, S. G. 1985, Steinemann, S. G. 1998). En estos estudios la respuesta del tejido que rodea al metal implantado se clasificó, según el grado de reacción a cuerpo extraño generado por la interacción química entre las células y los productos de corrosión del metal (ver Figura 1.1), en respuesta tóxica, formación de cápsula alrededor del implante y respuesta inerte. Como se puede apreciar en la Figura 1.1 el Pt, Ta, Nb, Ti y Zr no producen una reacción negativa en el tejido que les rodea y presentan a su vez, una alta resistencia a la corrosión bajo condiciones fisiológicas como las presentadas en el cuerpo humano (ver Figura 1.1 b). Así mismo, estos elementos generan una buena respuesta celular medida en términos de proliferación de fibroblastos sobre la superficie de los elementos puros (ver Figura 1.1 a). Sin embargo, otros elementos como el Mo, Au y Ag producen una respuesta de encapsulamiento o aislamiento del implante por parte de las células y tejidos circundantes y presentan una más baja resistencia a la corrosión.

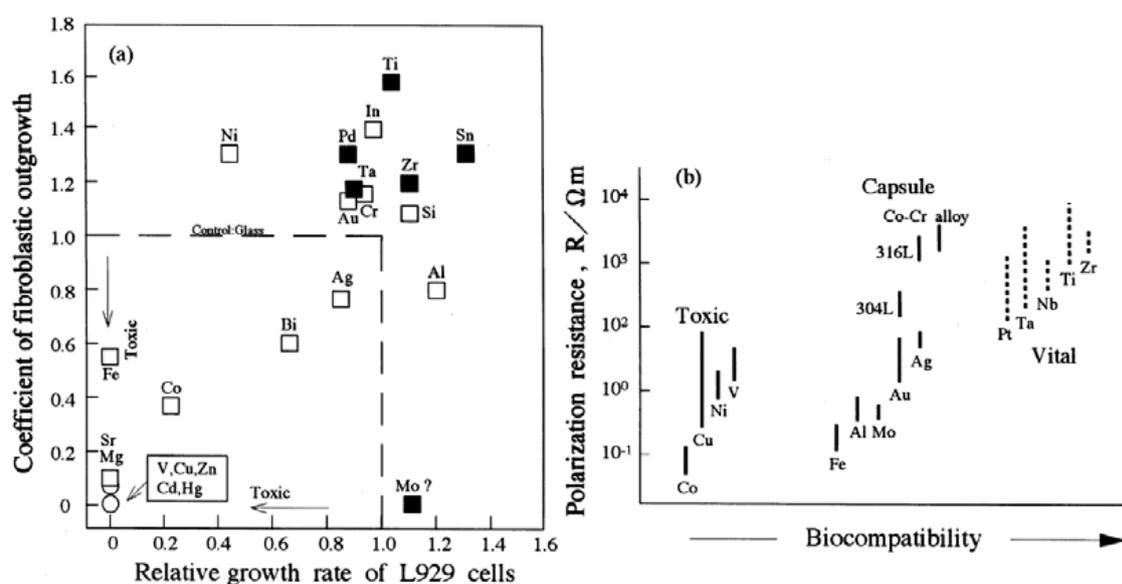


Fig. 1.1 a) Respuesta celular según los elementos químicos. □ Elementos con problemas de toxicidad ■ Elementos sin toxicidad. b) resistencia a la corrosión frente biocompatibilidad. Elevados valores de resistencia a la polarización significa buena resistencia a la corrosión.

No obstante, las aleaciones Co-Cr y acero inoxidable producen la misma respuesta en el tejido del entorno, a pesar de su alta resistencia a la corrosión, que a veces llega a ser equiparable a la determinada para el Ti, Zr o Nb. Los elementos Co, Ni, Cu y V como metales puros, causan una respuesta no deseada en el tejido del entorno y sumado a ello, presentan una baja resistencia a la corrosión e inducen un bajo crecimiento celular en sus superficies. Por tanto, aunque parece existir una relación entre la compatibilidad y la corrosión, los resultados de estos estudios muestran que la interacción físico-química entre el metal implantado y el tejido vivo es un proceso muy complejo. Por este motivo cada día se hacen más estudios sobre el efecto de la presencia de metales o de sus iones en tejido circundante (Hensten-Pettersen, A. 1992. Munksgaard, E.C. 1992. Burrows, D. 1986. Craig, R. G., Hanks, C. T. 1988. Craig, R.G., Hanks, C.T. 1990).

Esta preocupación llega a la mayoría de los campos de investigación biomédica incluido el campo de la Odontología. Por ejemplo, en la bibliografía se encuentra una gran cantidad de trabajos en donde una de las principales preocupaciones acerca de los aparatos de ortodoncia en conjunto con la cavidad oral es justamente la corrosión y la liberación de iones. Los aparatos de ortodoncia están continuamente bajo la acción corrosiva de la saliva y los fluidos en la cavidad oral favoreciendo la corrosión. La mayoría de los estudios publicados hasta la fecha se han centrado sobre el efecto de la corrosión en materiales tales como el acero inoxidable (ss.), níquel-titanio (Ni-Ti), cobre-níquel-titanio (Cu-Ni-Ti), titanio molibdeno (Ti-Mo), cromo cobalto (Cr-Co) de brackets y arcos (Walker, M. P. y cols. 2005, Kaneko, K. y cols 2003).

De los estudios realizados sobre este tema, se comprueba que no existe una relación directa entre la composición química de una aleación y su posterior liberación de iones. Por ejemplo, C. Suarez 2007. realizaron un estudio sobre la degradación de los alambres de ortodoncia en saliva artificial en donde observaron que la mayor liberación de iones Ni^{2+} correspondía a los alambres de acero inoxidable que presentaban menor contenido de níquel (8% en peso) con respecto a los alambres de Ni-Ti (50 % Ni peso). Incluso para un mismo material (Ni-Ti), la morfología del alambre (trenzado, cilíndrico, etc) tenía una influencia sobre la degradación de éste.

Esto significa que existen muchos factores que afectan el comportamiento a corrosión de los materiales así como de su liberación de iones (microestructura, acabado superficial o agentes externos). Esto hace necesario la realización de estudios, cada vez, más concretos intentando simular al máximo las condiciones de servicio del material. Los ensayos se ajustan a las condiciones reales: naturaleza de las cargas aplicadas (fricción, compresión, etc.), frecuencia de la carga, temperatura o medio.

Al igual que los aparatos de ortodoncia, los materiales de restauración también pueden estar expuestos a fenómenos de corrosión y a liberación de iones. Materiales como el Cr-Ni, Cr-Co ó el titanio están expuestos a factores agresivos como la saliva o fluidos externos procedentes de las comidas, bebidas, productos de higiene bucal o ambientes externos agresivos (agua de piscina o de mar). Por tanto, son materiales susceptibles a la corrosión con el agravante de que en boca la corrosión es continua ya que los iones son constantemente removidos por la abrasión de los alimentos, líquidos o cepillado dental (Geis-Gerstorfer, J. 1994, Adell, R. y cols 1981)

Además, hay que sumar otro factor que puede tener gran influencia como es efecto del cepillado dental. Las pastas dentales contienen abrasivos en sus formulaciones con el fin de eliminar la placa bacteriana. Este efecto abrasivo puede producir desgaste en los materiales de restauración. La degradación continua de los materiales puede producir la liberación de residuos sólidos o *debris* que pueden afectar al organismo. Paralelamente, dicho deterioro también puede acelerar la corrosión facilitando la liberación de iones al medio.

Si se realiza un estudio bibliográfico sobre el efecto del cepillado dental en el comportamiento de la corrosión y liberación de iones de los materiales típicamente utilizados en restauración, se observa que hay muy pocos estudios al respecto.

Existen algunos trabajos en donde se realizan estudios de citotoxicidad como consecuencia de la liberación de iones durante el cepillado dental. Por el contrario, no se ha encontrado ningún trabajo que demuestre y relacione, de una forma clara, el daño

superficial producido por el cepillado dental (cepillado eléctrico) con las propiedades de corrosión y su posterior liberación de iones.

Por ejemplo, Wataha y cols (2003), realizaron un estudio sobre la liberación de iones en diferentes aleaciones (Au-Pt, Au-Pd, Pd-Ag, Ni-Cr, Ni-Cr-Be) durante y después de una semana de cepillado dental mecánico, con y sin pasta dental; (equivalente a 2 años de cepillado dental). Estos autores observaron que en la mayoría de las aleaciones estudiadas, el cepillado sin pasta dental producía unos valores de liberación de iones muy bajos. Por el contrario, cuando el cepillado se realizaba en presencia de pasta dental daba lugar a un mayor incremento. También constataron que las aleaciones que producían una mayor liberación eran, justamente, las aleaciones que contenían níquel.

En otro estudio in vitro, Wataha J.C. y cols (2002) reportaron que el cepillado dental en algunas aleaciones podía incrementar los valores de citotoxicidad. Este incremento dependía en gran medida del tipo de aleación y su condición original, del efecto del cepillado, del medio presente (ácido) o de la presencia de pasta de dientes. Estos autores constataron que la citotoxicidad de las aleaciones no podía generalizarse, sino que debía ser evaluada para cada tipo de aleación, tipo de cepillado y condiciones de trabajo. Se observó que el cepillado con pasta de dientes en las aleaciones con base de Ni fueron significativamente las más tóxicas.

Existen otros estudios in vitro similares, en donde se estudia el efecto de la pasta de dientes y su abrasividad sobre diferentes sustratos como el esmalte o la dentina (Jandt y cols 2004). Análogamente, hay otros estudios in vitro para estudiar la erosión sobre los tejidos dentales (Jandt y cols 2000, Hooper y cols 2003).

Se ha establecido a partir de varios estudios que los filamentos de nylon de los cepillos, solo tienen efectos insignificantes sobre sustratos duros incluyendo acrílico y la dentina (Manly, R., Brudevold, F. 1957; Harrington, J., Terry, I., 1964, Absi y cols 1992, Dyer y cols. 2000), siendo las principales causas de abrasión la pasta de dientes que vaya en el cepillo (Davis 1978).

Por todos los motivos expuestos anteriormente, creemos que es necesario un estudio más profundo sobre el efecto del cepillado dental sobre los materiales de restauración (Cr-Ni, Cr-Co y Ti) tanto a nivel de corrosión como de liberación de iones. Y en este marco es donde se sitúa esta tesis. Como hemos dicho anteriormente cada día hay una mayor sensibilización a todos los procesos de alergia o toxicidad originados por la degradación de los materiales.

En el desarrollo de esta tesis es necesario diseñar un experimento que simule las condiciones en boca para obtener resultados “invitro”. La cuantificación de la liberación de iones o residuos metálicos mediante ensayos “invivo” es realmente difícil, costosa, además por el carácter multifactorial que presenta.

II. INTRODUCCIÓN

2. INTRODUCCION.

- **Historia de los metales y su aplicación en odontología.**

La historia de la odontología está íntimamente ligada a la historia de la medicina desde los orígenes de ésta hasta el siglo XVIII (Durante 1982).

En la América precolombina los Mayas (2500 A.c. – 900 D.c.), a pesar de ser un pueblo de la edad de piedra, ya que sus herramientas eran de pedernal y sus armas de madera afilada con obsidiana aguzada, fueron consumados fundidores y herreros de oro, plata y en menor medida de bronce.

Sin embargo a pesar de destacar en los trabajos sobre piedra y metal, no llegaron a practicar verdaderamente una odontología correctora o restauradora para el mantenimiento o mejora de su salud oral. Aunque si realizaban incrustaciones de piedras preciosas y metálicas en piezas anteriores (Ring 1995, Ginesta 1986)

La odontología Maya, como parte de la odontología prehispánica en México, tuvo dos aspectos: uno se refiere a las enfermedades de la boca y a su tratamiento; el otro, a las mutilaciones dentarias que abarcan limaduras e incrustaciones.

Los mayas, fueron la primera civilización en preparar cavidades en dientes vivos e insertar incrustaciones en su interior, uno de sus motivos eran las razones puramente ornamentales y la glorificación de sus divinidades.

Las sustancias que más se usaban eran el jade, la hematina, la turquesa, la obsidiana, el hierro, y el oro en una época más tardía.

Se han encontrado dientes con incrustaciones cuyo diámetro varía desde 3 hasta 6.5 mm. (Mallat y cols 1995).

En una tumba maya hallada en Guatemala en 1969 se encontró un puente de Jade, el cual no tiene elementos retentivos. Sin duda fueron las incrustaciones y las mutilaciones dentarias lo que más podríamos resaltar de esta cultura. Sin embargo no fue la única

cultura en practicarlas pues la cultura Azteca y la Inca también las desarrollaron. (Marshall y cols 1913)

En las piezas mesopotámicas arqueológicas no se han encontrado muestras de trepanaciones ni mutilaciones dentales. Sin embargo se han hallado gran cantidad de instrumentos como lancetas, raspadores, etc. que podían haber sido utilizados en una práctica odontológica. También se habla de la existencia de los “gallubu”, barberos que tradicionalmente realizaban las operaciones de cirugía menor (Ginesta 1986)

En el antiguo Egipto, dos hallazgos curiosos han originado gran cantidad de argumentos entre los historiadores de la odontología y se empieza a especular sobre los primeros trabajos de prostodoncia fija datados entre el 3000 y 2500 a.c.

-Uno de ellos es un par de muelas unidas con alambre de oro, del año 2500 a.c. Se considera que la atadura fue hecha durante la vida del paciente para fortalecer una muela debilitada en el periodonto, uniéndola a otra más fuerte.

-El otro hallazgo consistió en tres dientes unidos por un alambre de oro aunque es probable que este trabajo fuera realizado post-mortem. (Ring 1995)

Así mismo se han hallado evidencia de que los sirios usaban la ligadura con alambre de oro para el tratamiento periodontal (600 al 400 A.c.)

Estas técnicas fueron descubiertas por los fenicios, conocidos como grandes navegantes, los cuales las difundieron a etruscos, romanos e israelitas hasta la era cristiana.

Trabajos de estas características no se descubrieron nuevamente hasta la edad media. En Francia a finales del año 1300, se utilizaban dientes de vacunos para confeccionar prótesis dentales como sustitución en humanos. En el siglo XVII se detecta la introducción de un nuevo material, el marfil.

Desde la antigüedad hasta el siglo XVIII, las cavidades dentales han sido restituidas o reemplazadas por diversos materiales, entre ellos trozos de piedra, Marfil, dientes humanos, resina de trementina, corcho, goma, y laminas de metal (plomo y estaño). (Anusavice 2004)

Más recientemente se han empleado otros materiales para la restauración dental, tales como gutapercha, cementos, cementos modificados con metal, resinas sintéticas sin relleno, composites, otros metales (láminas de oro, amalgamas, y una gran variedad de metales colados y aleaciones), cerámicas y metal cerámicas.

Paré (1509-1590), cirujano de cuatro reyes, utilizaba plomo o corcho para realizar obturaciones dentales. La reina Isabel I (1533-1603) usaba trozos de tela para obturar las cavidades de sus dientes.

Fauchard (1678-1761), el padre de la odontología moderna, empleaba láminas de estaño o cilindros de plomo para rellenar las cavidades dentales.

La odontología moderna comenzó en 1728 cuando Fauchard publicó un tratado sobre los distintos tipos de restauraciones dentales, que incluía un método para la construcción de prótesis artificiales hechas de marfil. (Anusavice 2004)

En 1746, Mouton desarrolló las coronas de oro, El primer libro publicado especializado en prótesis lo presentó Mouton, en el que describe con todo detalle la confección de una corona de oro, sin embargo no fueron patentadas hasta 1873 por Beers, Chamant en 1972 utilizó un proceso para hacer dientes de porcelana.

Así hasta el siglo XIX los materiales metálicos utilizados en aplicaciones médicas eran fundamentalmente el oro y la plata, posteriormente empezaron a utilizarse los aceros y en el siglo XX aparecieron los aceros inoxidables y las aleaciones de cromo cobalto molibdeno, siendo la década de los cuarenta cuando se introdujo el titanio y sus aleaciones en el campo de la medicina. (Van Noort 1987, Nielsen 1987, Geis-Gerstorfer 1994, Meñyer 1975).

Hasta ahora nos hemos centrado principalmente en la evolución histórica de los materiales antes del siglo XX. Sin embargo en 1907 Taggart desarrolló un método más refinado para las incrustaciones coladas. Las aleaciones para colados fueron introducidas posteriormente en el siglo XX lo que contribuyó a desarrollar aún más esta tecnología. (Pourbaix 1984; Fraker 1983; Lucas y Lemons 1992.).

Durante el siglo XX el Titanio puro comercializado (CP Ti), las aleaciones nobles y las bases hechas de aleaciones de metales de níquel-cromo, cobalto-cromo o cobalto-níquel-cromo ya pueden utilizarse para fabricación de incrustaciones coladas, restauraciones extra-coronarias, coronas y estructuras para prótesis removibles y prótesis fija de metal. (Anusavice 2004).

2.1. PROPIEDADES MECANICAS DE LAS ALEACIONES USADAS EN ODONTOLOGIA.

La estructura de los materiales (o sea la estructura de la materia que los compone) condiciona sus características. Estas características o cualidades se denominan propiedades y su estudio representa el análisis de cómo reacciona o como se comporta el material ante diversos agentes, La forma de comportarse ante la acción de fuerzas es otra de las propiedades físicas pero su denominación correspondiente es de propiedades mecánicas (Macchi 2000), se trata en realidad, de un grupo particular de propiedades físicas.

2.11. DUREZA.

La dureza es una propiedad que se emplea para predecir la resistencia al desgaste de un material para ser penetrado o indentado en su superficie y su capacidad para desgastar las estructuras dentales antagonistas. La dureza relativa de una sustancia se basa en su capacidad para resistir el rayado (resistencia a la indentación) (Guzmán 1990).

Según Craig 1980, la dureza es la resistencia de un material a la fractura y representa la cantidad de energía que se necesita para romperlo. La dureza se da en las mismas unidades que la resiliencia: MN/m³ o MPa/m. por consiguiente la dureza representa la energía necesaria para llevar el material hasta el punto de fractura.

Existen distintos tipos de pruebas de dureza superficial. La mayoría se basa en la capacidad de la superficie de un material de resistir la penetración de una punta de diamante o de una bola de acero bajo una carga determinada (resistencia). Los aparatos que se usan para este tipo de pruebas se denominan durímetros (Guzmán 1990).

Las pruebas que se usan con más frecuencia para determinar la dureza de los materiales dentales se conocen con los nombres de Barcol, Brinell, Rockwell, Shore, Vickers y

Knoop. La elección de la prueba debe depender del material que se estudie. (Anusavice 2004)

La prueba de dureza Brinell es una de las más antiguas que se han utilizado para determinar la dureza de los metales y de los materiales metálicos empleados en odontología. Se emplea una bola de acero endurecido sometida a una carga específica en la superficie pulida del material, Fig. 2.1.1

La carga se divide por el área de la superficie proyectada de la indentación y el cociente se denomina número de dureza Brinell, que suele abreviarse como NDB. Por tanto para una carga dada, cuanto menor sea la indentación, mayor será el número y más duro será el material (Anusavice 2004). Además, el NDB está relacionado con el límite proporcional y con la resistencia máxima a la tracción de las aleaciones de oro.

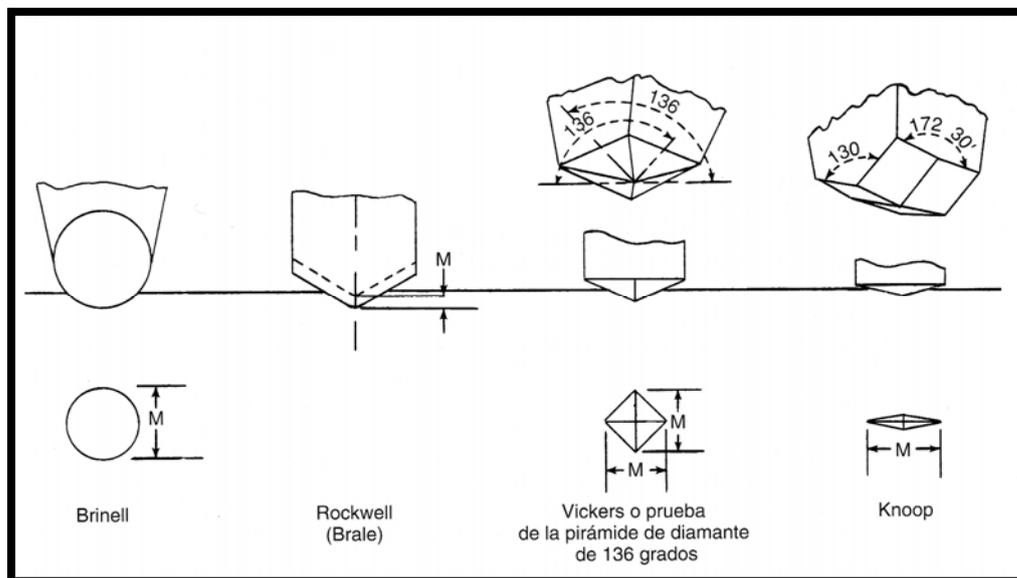


Figura. 2.1.1. Formas de las puntas de los indentadores (fila superior) y de las depresiones que dejan en la superficie de los materiales (fila inferior). La dimensión calculada M de cada prueba se emplea para medir la dureza. Prueba de Brinell: se emplea una bola de acero, y se calcula el diámetro de la muesca una vez retirado el indentador. Prueba de Rockwell: se utiliza un instrumento cónico que actúa sobre la superficie con una carga mínima (línea punteada) y una carga máxima (línea entera), siendo M la diferencia entre las profundidades de las dos penetraciones. Prueba de Vickers o prueba de la pirámide de diamante de 136 grados: se emplea una punta piramidal y se calcula la longitud de la muesca. Prueba de Knoop: se emplea una punta de diamante con forma de pirámide romboédrica y se calcula la muesca del eje más largo. (Anusavice 2004)

La prueba de dureza Vickers, que es el método que usaremos en este estudio en el apartado de dureza, utiliza el mismo principio para probar la dureza que la prueba Brinell. Sin embargo, en lugar de usar una bola de acero, utiliza una pirámide, de base cuadrada. Aunque la impresión es cuadrada y no redonda, el método para calcular el número de dureza de Vickers es el mismo que para calcular el NDB, dividiendo la carga entre el área de indentación proyectada. Se mide la longitud de las diagonales de la indentación y se hace una media. La prueba de Vickers se utiliza en la especificación de la ADA sobre las aleaciones dentales de oro.

Esta prueba es la adecuada para determinar la dureza de los materiales dentales (aleaciones para colados); y por lo tanto para calcular la dureza de la estructura dental. (Anusavice 2004).

Se cuantifica con el cociente obtenido de dividir el valor del test de carga de un indentador piramidal de diamante de ángulo $\theta = 136^\circ$, por el área de la superficie obtenida en una indentación permanente y se calcula por la ecuación siguiente.

$$HV = (0.189 \cdot F) / d^2$$

Donde HV es el número de dureza Vickers, F la fuerza del test (N) y d la longitud de la diagonal máxima (mm), $(dx + dy) / 2$.

La dureza del material testado será inversamente proporcional al tamaño de la señal dejada. La fig. Numero 2.1.2. Muestra las indentaciones producidas por cada uno de los sistemas explicados anteriormente (McCabe 1990).

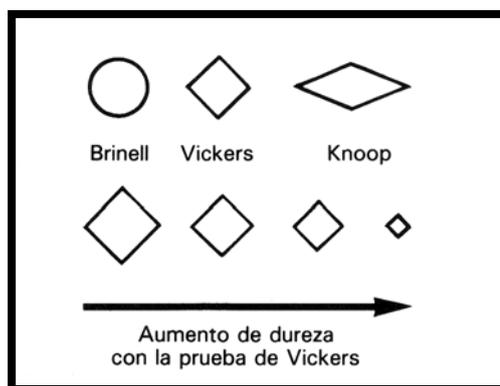


Figura. 2.1.2 Formas de las indentaciones producidas por tres tipos de ensayo de dureza. La reducción del tamaño de las indentaciones indica un material más duro. (McCabe 1990)

Las mediciones se realizan normalmente con un microscopio, ya que son demasiado pequeñas, excepto en el caso de Rockwell donde el indentador hace una lectura directa de la profundidad de la penetración (Craig 1980)

En la tabla 2.1.1. Se muestra la dureza de Vickers de algunos materiales dentales (McCabe 1990).

Material	Numero de dureza vickers
Esmalte	350
Dentina	60
Resina acrílica	20
Amalgama dental	100
Porcelana	450
Aleaciones de cromo cobalto	420

Tabla numero. 2.1.1. (McCabe 1990)

2.2. CLASIFICACION DE LAS ALEACIONES DE USO DENTAL.

- **INTRODUCCIÓN.**

En las restauraciones dentales es preciso combinar diferentes elementos para obtener aleaciones que tengan unas propiedades adecuadas para las aplicaciones odontológicas, ya que ninguno de esos elementos posee unas propiedades idóneas en estado puro. Estas aleaciones se pueden utilizar en las restauraciones dentales en forma de aleaciones coladas o transformadas en alambre.

Este capítulo está dedicado al estudio de los elementos metálicos que componen las aleaciones nobles y no nobles usadas en odontología, tanto coladas como forjadas.

Los metales y aleaciones tienen múltiples usos en odontología:

- a) El acero es utilizado para fabricación de fresas e instrumentos dentales.
- b) La amalgama dental (una aleación de plata, estaño, mezclado en ocasiones con pequeñas cantidades de cobre y cinc, que mezclado con el mercurio endurece y produce un material duro) es un material de obturación muy utilizado.
- c) Las aleaciones de oro se utilizan para incrustaciones inlays, onlays, coronas, puentes. Aunque existen algunas alternativas como aleaciones de Ag-Pd y de metales base que se han desarrollado: Ni-Cr, Ni-Cr-Co.
- d) Las siguientes aleaciones se utilizan para prótesis parciales, fijas o removibles:
 - Aleaciones de plata-paladio
 - Aleaciones de aluminio-bronce
 - Aleaciones de cobalto-cromo
 - Aleaciones de oro.
- e) El acero inoxidable puede usarse también como base para una prótesis parcial.
- f) Las siguientes aleaciones son en forma de alambre:
Acero inoxidable, Aleaciones de oro, Aleaciones de cobalto-cromo, Aleaciones de níquel-cromo, Aleaciones de níquel-titanio, Beta-titanio.

g) Algunos materiales para muñones son polímeros con rellenos Metálicos.

h) Soldaduras dentales. (Combe 1992).

La forma de los metales y aleaciones de uso dental puede lograrse por uno de los siguientes métodos:

- El colado: requiere el calentamiento del material hasta que se funde, después de esto se introduce forzadamente en un revestimiento que ha sido preparado a partir de un patrón de cera.
- El trabajo en frío: se trata del contorneado mecánico del metal a temperaturas bajas, aprovechando los valores de ductilidad y maleabilidad de un gran número de metales.
- Amalgamación: Algunas aleaciones pueden mezclarse con mercurio para formar una masa que se endurece progresivamente seguida de cristalización (Mallat 1995, Mccabe 1990).

2.2.1. TIPOS DE METALES.

- **METALES NOBLES.**

Los metales nobles son elementos que poseen una buena superficie metálica y la conservan al quedar expuestos al aire seco. Reaccionan fácilmente con el azufre formando sulfuros, pero son muy resistentes a la oxidación, el deslustre y la corrosión durante el calentamiento, el colado, la soldadura o su empleo en la boca (Craig 1998).

El término noble hace referencia a aquellos metales que poseen una resistencia marcada a la corrosión. Por tradición ha sido el elemento básico para incrustaciones, coronas y puentes, debido a su resistencia a la corrosión (Morris 1992).

La tabla periódica de los elementos muestra ocho metales nobles oro, platino, metales del grupo platino (paladio, rodio, rutenio, iridio, osmio) y plata. Sin embargo, en la cavidad bucal la plata es mas reactiva y por ello no se considera metal noble. (Phillips 1991).

De los siete metales nobles considerados como tales según los estándares dentales, únicamente el oro, el paladio, y el platino tienen actualmente una importancia clave en las aleaciones dentales para colado. (Anusavice 2004)

- **METALES NO-NOBLES.**

Estos metales que reaccionan con el medio también se llaman metales base, que son componentes invaluable de las aleaciones dentales, por su influencia en las propiedades físicas y tipo de oxidación, efectos de resistencia y la formación de óxido, propiedad necesaria para mejorar la unión a la porcelana. Se utilizan para proteger una aleación contra la corrosión por pasividad. (Morris 1992).

- **METALES SEMINOBLAS.**

No hay composición aceptada que delimite los preciosos de los semipreciosos; por ello se excluye el término de semiprecioso. (Morris 1992). Sin embargo en la literatura científica es frecuente encontrar el término “seminoble” para mencionar aquellas aleaciones que contienen metales nobles en baja proporción mezclados con metales no-nobles.

- **METALES PRECIOSOS.**

Mientras el término noble identifica a los elementos en función de su estabilidad química, la designación “precioso” indica si el metal tiene un valor intrínseco. Los ocho elementos citados anteriormente también son metales preciosos. El término precioso se considera definitivo y oficial en estos ocho metales, como lo definen las principales sociedades metalúrgicas y las agencias del gobierno federal (The National Institute of Standards and Technology y the National Materials Advisory Boards) así, todos los metales nobles son preciosos pero no todos los metales preciosos son nobles. (Phillips 1991).

De estos ocho metales, cuatro son de importancia actualmente para aleaciones para vaciado dental: el oro, paladio, platino y plata. Todos tienen una estructura cúbica

cristalina centrada en las caras. Son de color blanco, excepto el oro, que se conoce como color amarillo “oro”.

La plata, en comparación se describe en ocasiones como “el mas blanco” de los metales. (Phillips 1991).

2.2.2 TIPOS DE ALEACIONES.

En 1984, la ADA. Propuso una clasificación sencilla de las aleaciones dentales para colado en tres categorías: alta nobleza (AN), noble (N) y de metal base predominante (MBP) tabla número 2.2.1.

Tipo de aleación	Contenido total en metal noble
Alta nobleza	Debe contener $\geq 40\%$ de su peso en oro y $\geq 60\%$ de su peso en elementos metálicos nobles (Au, Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Os)
Noble	Debe contener $\geq 25\%$ de su peso en elementos metálicos nobles (Au, Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Os)
De metal base predominante (BP)	Contiene $< 25\%$ de su peso en elementos metálicos nobles

Tabla número 2.2.1. Clasificación de las Aleaciones de la American Dental Association (1984) (Anusavice 2004)

Actualmente se encuentran disponibles en el mercado mundial cientos de marcas registradas de aleaciones de coronas y puentes. Un poco mas de la mitad de éstas aleaciones para coronas totalmente metálicas, prótesis parciales fijas, restauraciones extra coronarias e incrustaciones que se describen de acuerdo con la especificación N° 5 (1997) de ANSI/ADA (American National Standards Institute)como tipos 1 a 4.

Desde 1989 las aleaciones para colado aprobadas por la ADA pueden tener cualquier composición mientras pasen las pruebas de toxicidad, deslustrado, límite elástico y porcentaje de elongación. La tabla número 2.2.2 y 2.2.3. Recoge los requisitos exigidos por la ANSI/ADA en la especificación N° 5 en cuanto a propiedades mecánicas de las aleaciones dentales para colado en situación de recocido (estado ablandado o calentado de

las aleaciones de oro para colado), para las aleaciones tipo 4 también se estipulan los requisitos para la situación endurecida. (Anusavice 2004)

Tipo de aleación	Resistencia (0,2% de compensación)			Elongación	
	Recocido		Endurecido	Recocido	Endurecido
	Mínimo (MPa)	Máximo (MPa)	Mínimo (MPa)	Mínimo (%)	Mínimo (%)
Tipo 1	80	180	—	18	—
Tipo 2	180	240	—	12	—
Tipo 3	240	—	—	12	—
Tipo 4	300	—	450	10	3

Tabla número 2.2.2. Requisitos de las propiedades mecánicas para aleaciones dentales para colado según la especificación n° 5 de la ANSI/ADA para aleaciones dentales para colado. (Anusavice 2004)

El estándar propuesto por la Norma ISO 1562 (2002) para las aleaciones de oro, también clasifica los cuatro tipos de aleación de acuerdo con su límite elástico

(Prueba de tensión al 0.2 % de compensación) y especifica los requisitos mínimos relativos a la prueba de tensión y al porcentaje de elongación para cada tipo de aleación. (Anusavice 2004).

Tipo de aleación	Límite elástico mínimo (0,2% de compensación) o prueba de tensión de elongación no proporcional (MPa)	Mínima elongación después de la fractura (%)
Tipo 1	80	18
Tipo 2	180	10
Tipo 3	270	5
Tipo 4	360	3

Tabla número 2.2.3. Requisitos de las propiedades mecánicas para aleaciones de oro sugeridos en el borrador de la Norma ISO 1562 (2002) (Anusavice 2004)

2.2.2.1. ALEACIONES DE METALES NOBLES.

2.2.2.1.1. ALEACIONES DE ORO.

El oro puro (Au) es un metal blando, maleable y dúctil, de un color amarillo intenso con un fuerte brillo metálico. Aunque el oro puro es el más dúctil y maleable de todos los metales, su resistencia es mucho menor.

Dado que el oro es casi tan blando como el plomo, es necesario alearlo con cobre, plata, platino u otros metales para conseguir la dureza, la durabilidad y la elasticidad que requieren las aleaciones dentales, las monedas y las joyas. Por medio de los procesos adecuados de refinamiento y purificación se puede conseguir oro de gran pureza. Si no se mejorasen las propiedades, el oro colado carecería de la dureza y la resistencia necesarias para servir como material de restauración. (Phillips 1991).

El dentista y el técnico dental deben conocer ciertas propiedades físicas y químicas de las distintas aleaciones de oro que utilizan.; propiedades que dependen de la composición de dichas aleaciones. Los metales de aleación utilizados con el oro tienen efectos concretos sobre las restauraciones coladas; además, la cantidad de cada componente en la aleación final es un factor importante de su comportamiento físico y químico.

En 1927 el Bureau of Standards estableció las aleaciones de oro para vaciado Tipo I a IV, según su función dental, con aumento de dureza progresiva. (Phillips 1991). Tabla número 2.2.4.

TIPO	% Au	% Ag	% Cu	% Pd	% Pt	% Zn	Dureza Vickers
TIPO I (blando)	79-92.5	3-12	2-4.5	0-0.5	0-0.5	0-0.5	50-90
TIPO II (medio)	75-78	12-14.5	7-10	1-4	0-1	0.5	90-120
TIPO III (duro)	62-78	8-26	8-11	2-4	0-3	1	120-150
TIPO IV (extraduro)	60-71.5	4.5-20	11-16	0-5	0-3.5	1-2	150...

Tabla número 2.2.4. Clasificación de las aleaciones para colados (McCabe 1990, Phillips 1993)

2.2.2.1.2. INDICACIONES DE LAS ALEACIONES DE ORO.

La tabla nº 2.2.5. Muestra un esquema de las propiedades comparadas de los 4 tipos de aleaciones de oro para colado. La observación secuencial desde el tipo I al tipo IV, muestra un aumento de dureza, resistencia y límite proporcional. La resistencia a la corrosión se reduce conforme disminuye el contenido en oro. La ductilidad y la maleabilidad se reducen también cuando se reduce el contenido en oro (McCabe 1990)

Tipo		Dureza	Limite Proporcional	Resistencia	Ductilidad	Resistencia a la corrosión
I	II	Aumenta	Aumenta	Aumenta	Disminuye	Disminuye
III						
IV						

Tabla numero 2.2.5. Propiedades comparativas de las aleaciones de oro para colado. (McCabe 1990)

Tipo I: Al ser relativamente blanda se utiliza en incrustaciones. Los elevados valores de ductilidad de estas aleaciones permiten su bruñido, un proceso que mejora el ajuste marginal de la incrustación y aumenta la dureza de la superficie. Se colocan en zonas que no están obligadas a resistir grandes fuerzas de masticación. (McCabe 1990) Son de resistencia baja para colados (Phillips 1991).

Tipo II: Son las más utilizadas para incrustaciones. Tiene propiedades mecánicas superiores comparadas con las tipos I, a expensas de una ligera reducción de la ductilidad. Los tipos I y II se denominan normalmente aleaciones de incrustaciones. (Phillips 1991).

Tipo III: Son más duras y se usan para fabricar coronas, puentes e incrustaciones en áreas de tensión alta. Se utilizan cuando existe menos superficie de sustancia dental y cuando se espera una tensión relativamente alta. Se usan para coronas, puentes e incrustaciones. El elevado contenido en platino y paladio de las aleaciones tipo III, o ambas, permite un punto de fusión mas elevado, lo que es beneficioso cuando se construyen los componentes de los puentes que se unen por soldadura. (McCabe 1990, Phillips 1991).

Tipo IV: Son extraduras, para colados sometidos a esfuerzos muy grandes, se utilizan para construir componentes de prótesis parcial y por esto se suelen denominar aleaciones de colado de prótesis parcial, también se pueden hacer coronas, puentes, coronas telescópicas, barras, retenedores y cofias. (McCabe 1990, Phillips 1991).

2.2.2.1.3. CARACTERÍSTICAS DE LOS METALES DE LA ALEACIÓN.

Oro. La aportación principal del oro a la aleación es la de aumentar la resistencia a la decoloración y la corrosión. El contenido de oro debe ser de aproximadamente el 75% del peso para que sea eficaz frente a la decoloración en la cavidad oral. El oro influye en el color de la aleación y también en su ductilidad. (Morris 1992).

Platino. El platino, igual que el oro, aumenta la resistencia a la decoloración y la corrosión (Lucas 1992). Es el mejor endurecedor de la aleación, superior al cobre. Sin embargo, incluso en pequeñas cantidades, el platino aumenta considerablemente la temperatura de fusión, (Morris 1992) por lo que rara vez se utiliza en cantidades superiores al 3-4% de la composición total.

Paladio. El paladio ejerce un profundo efecto sobre el color de la aleación (color blanco). Sustituye en gran medida al platino en casi todas las aleaciones de oro Tipo I a IV por su coste y su capacidad para aportar propiedades físicas similares a la aleación. Eleva la temperatura de fusión si se agregan grandes cantidades. La introducción de este metal como componente principal hace posible otras aleaciones para vaciado de metal noble. (Phillips 1991).

Cobre. El cobre, uno de los metales más importantes en las aleaciones dentales de oro, aumenta la resistencia y la dureza. (McCabe 1990) La dureza de una aleación del 6% de cobre y el 94% de oro es más de dos veces superior a la del oro puro. El cobre hace también que la aleación de oro pueda tratarse eficazmente por

el calor. Es posible lograr un tratamiento endurecedor del oro de uso dental por el calor combinando tan sólo un 8 % de cobre con el oro. Así en las aleaciones que contienen aproximadamente del 40 al 80% de oro si se realiza el tratamiento térmico correcto en que se sobrepase la solubilidad, pero sea posible la difusión atómica se dará un endurecimiento por el orden, impidiéndose el movimiento de las dislocaciones en los planos de deslizamiento. El cobre reduce la resistencia de la aleación a la decoloración y a la corrosión, y se utiliza, por tanto, en cantidades de hasta el 20 %. En general una aleación dental de oro debe tener por lo menos un 75 % de metales nobles (oro, platino y paladio) para que esté asegurada una adecuada resistencia a la corrosión. (McCabe 1990)

Un exceso de cobre enrojecerá la aleación. El cobre reduce el punto de fusión de ésta y, cuando se combina con oro, aumenta su ductilidad en presencia de otros metales. También reduce la densidad de la aleación que es aproximadamente la mitad que la del oro. (Combe 1992)

Plata. La plata modifica el color de la aleación. Neutraliza el color rojo procedente del cobre y tiende a enriquecer el aspecto de oro de la aleación. La plata tiene pocos efectos sobre la resistencia de las aleaciones dentales, aunque aumenta algo la ductilidad cuando se utiliza junto con paladio.

La plata fundida puede disolver gases como el oxígeno, lo que conduce a un colado con porosidades y posterior tinción de la porcelana. (Lucas 1992).

Cinc. Se añade cinc a las aleaciones fundidas como medio de eliminar los óxidos. Su única propiedad beneficiosa para la aleación es la capacidad de reducir la oxidación durante los procedimientos de colado. (Lucas 1992). El Cinc actúa como elemento de barrido. Es el metal químicamente más reactivo de los utilizados y se oxida de preferencia a las elevadas temperaturas de colado, ésta capa de oxidación se elimina como un desperdicio de la aleación fundida. (Combe 1992) Aumenta la facilidad del colado y forma compuestos intermetálicos que endurecen la aleación. (Morris 1992)

Indio. El indio es un metal blando, de color blanco grisáceo. (Craig 1998) Se añade indio en pequeñas cantidades para reducir el tamaño del grano y aumentar la fluidez durante el procedimiento de colado. El indio tiene tendencia a aumentar la ductilidad gracias al pequeño tamaño del grano, lo que generalmente contribuye al terminado de los colados hechos con estas aleaciones. El indio se adiciona para endurecer la aleación de metal cerámica con oro y paladio. (Phillips 1991).

Iridio, rutenio, rodio: El iridio y el rutenio, Se emplean en pequeñas cantidades en las aleaciones dentales a modo de refinadores, ayuda a afinar la estructura cristalina, es decir reduce el tamaño de los granos con objeto de mejorar las propiedades mecánicas de las aleaciones e igualar dichas propiedades en el seno de una aleación. Solo con 0.005 % de iridio se puede reducir el tamaño de los granos. (Craig 1998). El rodio se utiliza en aleaciones con platino para fabricar alambres para termopares que se utilizan para medir la temperatura en los hornos para porcelana.

Galio: Es un metal grisáceo que es estable en aire seco, pero pierde su lustre en el aire húmedo. Los óxidos del galio desempeñan un importante papel en la unión de la cerámica al metal. (Craig 1998).

Níquel: el níquel tiene pocas aplicaciones en las aleaciones a base de oro y de paladio, pero es un componente habitual en las aleaciones de metales no nobles, añadido en pequeñas cantidades a las aleaciones de oro, el níquel blanquea e incrementa la resistencia y la dureza de las mismas (Craig 1998).

Hierro: Se adiciona para endurecer las aleaciones de metal cerámica con oro y paladio, siendo el más eficaz. (Phillips 1991).

Estaño: Es un elemento blanco, blando y lustroso que no pierde su brillo en contacto con el aire normal, algunas aleaciones a base de oro contienen cantidades limitadas de estaño, normalmente menos de un 5% de peso. También forma parte de

las soldaduras a base de oro. Se combina con el platino y con el paladio aumentando su dureza. Actúa como elemento amalgamante en las aleaciones para metal cerámica y como agente endurecedor en las aleaciones (Craig 1998)

2.2.2.1.4. ALEACIONES DE ORO-PLATINO-PALADIO

Estas aleaciones tienen un alto contenido de oro de más del 88%, con cantidades que pueden variar de platino, paladio, y una cantidad de metal base. (Phillips 1991).

2.2.2.1.5. ALEACIONES DE ORO-PALADIO-PLATA

Estas aleaciones contienen entre el 39 y el 77% de oro, niveles de plata de 22% y más de 35 % de paladio. (Phillips 1991). Tiene una excelente resistencia al deslustrado y a la corrosión. Tiene una desventaja, hace que la porcelana tenga la posibilidad de decolorarse cuando el vapor de plata se libera y se deposita en su superficie. (Anusavice 2004)

2.2.2.1.6. ALEACIONES DE ORO-PALADIO

El contenido de oro va de 44 a 55 %; el de paladio, de 35 a 45 % (Phillips 1991). Se diseñó para evitar la decoloración de la porcelana (por que no contiene plata) se consideran casi ideales por que la oxidación superficial es casi imperceptible (Anusavice 2004).

2.2.2.1.7. ALEACIONES DE PALADIO- PLATA

Las aleaciones a base de paladio tienen buena resistencia a la alta temperatura, pero sus elevados niveles de plata producen pigmentación (amarilla, café o verde)

de algunas porcelanas dentales. Estos problemas se solucionan en parte con la introducción de sistemas de porcelana inmadura (Phillips 1991). Suele añadirse estaño o iridio para incrementar la dureza de la aleación y promover la formación de óxido y una adecuada unión a la porcelana. (Anusavice 2004). Estas son las llamadas en ocasiones semipreciosas, aunque este término no debería utilizarse por que no se puede definir con precisión, como se había comentado anteriormente.

2.2.2.1.8. ALEACIONES DE ALTO CONTENIDO EN PALADIO

Las aleaciones con contenido de paladio de más del 88% tienen variadas fórmulas. Una composición de éxito comercial combina el 79 % de paladio con un 2% de oro y niveles bajos de cobalto o cobre. Otras formulaciones tienen entre un 75 y 86 % de paladio con cantidades pequeñas de plata (7 %) y niveles ligeramente altos de oro (más del 6 %) (Phillips 1991).

El paladio reduce el coste de la aleación mientras que incrementa la dureza y la rigidez y por tanto reduce la capacidad a la flexión. El galio contribuye a tener una microestructura más homogénea. El rutenio se usa como refinador de grano (Morris 1.992)

2.2.2.2. ALEACIONES DE METALES NO NOBLES

Comparadas con las aleaciones nobles, las aleaciones no nobles tienen mayor dureza y mayor módulo de elasticidad, pero son más difíciles de colar, con lo que se consideran más sensibles a la técnica. (Jada Association Report 1985).

Son aleaciones cuyo peso está constituido en más de un 75 % por elementos de metal base o en menos de un 25 % por metales nobles. Los metales base son componentes importantísimos de las aleaciones dentales para colado por su bajo coste y su influencia en aspectos como el peso, la resistencia, la rigidez y la formación de óxido necesaria para su unión a la porcelana. Los metales base son mucho más reactivos con el medio que los metales nobles. Las aleaciones con

base de cobalto y níquel son resistentes a la corrosión debido al efecto de pasivación del cromo. A pesar de que aun se conoce estos metales como no preciosos o no nobles es preferible designarlos como de metal base predominante. (Anusavice 2004).

2.2.2.2.1. ALEACIONES DE CROMO-NÍQUEL.

Estas aleaciones de metal base predominante varían en su composición: con niveles de níquel de mas del 80 % y un contenido de cromo de 13 al 22 %. Las características físicas y de manipulación mejoran al añadir una pequeña cantidad de berilio (más del 2 % de peso). (Phillips 1991).

La resistencia a la corrosión de las aleaciones que contienen níquel es la causa principal de la mayor capacidad alergénica de estas aleaciones. (JADA Association Report 1985).

Las aleaciones de níquel tienen unas propiedades mecánicas excelentes, como un alto modulo elástico (rigidez), una gran dureza y una elongación (ductilidad) razonablemente alta. (Anusavice 2004).

La mayoría de las aleaciones de Cr-Ni contiene entre un 61 y un 81% de su peso en níquel, de un 11 a un 27% de su peso en cromo, y de un 2 a un 4% de su peso en molibdeno. Estas aleaciones pueden contener también uno o más de los siguientes elementos: Aluminio, Berilio, Boro, Carbono, Cobalto, Cobre, Cerio, Galio, Hierro, Manganeso, Niobio, Silicio, Estaño, Titanio y Zirconio. (Anusavice 2004).

El níquel permite que la aleación sea mas blanda y baja la temperatura de fusión. Un contenido en cromo entre el 16 y el 27% proporciona una buena resistencia a la corrosión. El aluminio aumenta la resistencia y la dureza. El carbono se añade

para aumentar la resistencia, aunque aumenta la fragilidad. El boro disminuye la temperatura de fusión, el titanio y el manganeso aumentan la resistencia a la corrosión y actúan como agentes de unión. El hierro aumenta la resistencia, el cobalto aumenta la dureza, el cobre y el molibdeno aumentan la resistencia a la corrosión. El galio aumenta la capacidad de colado. El Estaño aumenta la dureza y la resistencia (Morris 1.992)

2.2.2.2.2. ALEACIONES CROMO-COBALTO

Se utilizaron solo para aditamentos de prótesis parcial removible pero ahora se consiguen formulas con buena unión a la porcelana dental. Estos metales base no nobles contienen de un 55 a 68% de cobalto y mas del 25 o 27 % de cromo, pero sin Berilio. Estas aleaciones se oxidan con más facilidad que las del grupo cromo-níquel-berilio y la longevidad de su unión a la porcelana no están establecidas por completo. Otros elementos presentes son el tungsteno, molibdeno, cobre, silicio, galio, aluminio, níquel, tantalio y el rutenio en las aleaciones para metal-cerámica. (Morris 1.992)

El níquel, molibdeno, tantalio, manganeso, galio, silicio, carbono y tungsteno están presentes en las aleaciones para prótesis parcial removible, las cuales contienen cerca del 60% de cobalto y de 25 a 30% de cromo. (Morris 1.992)

El cobalto aporta resistencia, dureza y resistencia a la corrosión. El cromo Aporta dureza y resiliencia, y aumenta la resistencia a la corrosión si su contenido alcanza un mínimo de 16% en peso. El níquel aumenta la ductilidad y baja la temperatura de fusión. El carbono que solo es ligeramente soluble en la solución sólida de cromo-cobalto, se halla presente en forma de carburos dispersos de cromo, cobalto o molibdeno aumentando la dureza y la resistencia a la corrosión. El manganeso es un desoxidante. El tungsteno ayuda a reducir la formación de zonas desprovistas de cromo. (Morris 1.992)

2.2.2.3. TITANIO.

El uso del titanio puro comercial y de las aleaciones de titanio aumentó significativamente en las últimas dos décadas del siglo XX. Estos metales pueden usarse para prótesis totalmente metálicas y metal cerámicas, así como para implantes y prótesis parcialmente removibles.

El titanio está considerado como el metal más biocompatible de los que se utilizan en las prótesis dentales. Debido a sus propiedades únicas y, especialmente a su biocompatibilidad no se incluye dentro de la clasificación de los metales base, sino que merece una consideración aparte, dentro de otra clase de metales. (Anusavice 2004).

Durante años su aplicación primordial fue en el campo de la astronáutica y cada vez más se está incorporando al campo de la medicina.

Las aleaciones de titanio han ganado popularidad lentamente en los años recientes, principalmente con la introducción del níquel titanio y el beta titanio, con sus propiedades de biocompatibilidad, resistencia a la corrosión y baja rigidez. (Krishnan 2004)

El titanio comercialmente puro ha establecido una reputación de biocompatibilidad por excelencia como un metal dental y es adaptable para aplicaciones de prótesis dental. Sin embargo, es considerado como uno de los metales más difíciles de procesar, principalmente por tener una alta temperatura de fundición (1670°C) y una alta reactividad química a altas temperaturas.

Una posible manera de resolver estas dificultades es la de reducir la temperatura de fusión aleando el titanio con otros elementos. Haciendo aleaciones de titanio con elementos β estabilizantes es posible bajar el punto de fundición y bajar la reactividad del titanio, así facilitando el proceso de colado. (Kikuchi 2003)

El titanio puro es un elemento metálico dúctil, plateado, del grupo accesorio IV de la tabla periódica, de un peso atómico de 47'88 y un número de orden 22.

2.2.2.3.1. PROPIEDADES FÍSICAS.

- Densidad peso específico: 4,5 gr. /cm.
- Coeficiente medio de dilatación térmica lineal: $9'6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}$.
- Conductibilidad térmica: 0,04 cal/cm./s/°C/cm.
- Punto de fusión: 1672 °C.
- Módulo de elasticidad: 100 GPa.
- Pertenece al grupo de los metales ligeros y se presenta en dos formas: Titanio alfa (homogéneo y hexagonal) y titanio beta (cúbica). El titanio beta se obtiene por calentamiento del titanio alfa cuando se alcanzan los 882'5 °C (Kusy 2004) sufriendo una transformación alotrópica, pasando de estructura hexagonal completa (fase α) a una estructura centrada en el cuerpo (fase β) permaneciendo en esta forma cristalográfica hasta su fusión a 1672 °C. En la fase beta pierde algunas de sus cualidades mecánicas así como su resistencia a la corrosión. (Lautenschlager 1993)

El titanio en general posee una excelente resistencia a la corrosión, debido a su elevada afinidad por el oxígeno. Así pues, en presencia de aire y a temperatura ambiente se forma una delgada capa de óxido en la superficie metálica ("capa de pasivación"), la cual influye en la elevada biocompatibilidad del titanio, permitiendo su empleo en implantología y prótesis. Mientras exista oxígeno en el medio circundante, esta capa de óxido se va renovando tras sufrir lesiones mecánicas. (Soproden 1993)

Se han observado algunos casos que la capa pasiva puede sufrir roturas localizadas en soluciones acuosas que contengan iones de cloro lo que favorecerá la corrosión de las grietas. Vale la pena recordar que la saliva y el líquido sulcular contienen iones de cloro (entre otros).

La afinidad del titanio por el oxígeno es tan grande que, a temperatura ambiente, en dos horas se forma una película de óxido de 17 Amstrongs de grosor sobre la superficie del titanio que se duplica a los cuarenta días. (Soproden 1993)

Parece ser que también posee una buena estabilidad galvánica, una baja conductividad calorífica y una radio transparencia en espesores hasta 1,5 mm aproximadamente (relacionado con la cuarta potencia del número atómico del elemento).

En cuanto a las propiedades mecánicas de este metal puro, parecen ser superiores a las de las demás aleaciones dentales:

Antes del colado su resistencia a la tracción es de 450 MN/m², mientras que después del colado es de 850 MN/m² con un alargamiento de rotura del 15-20% y una dureza de 160-190 HD.

La resistencia final y a la flexión oscilan respectivamente entre 240 y 550 MPa y 170 y 480 MPa, dependiendo del grado del titanio. (Craig 1998)

Por otra parte tiene una reducida rigidez a la flexión equivalente al de las Aleaciones de oro del tipo IV.

El módulo de elasticidad de las aleaciones sin metal noble es de 180 GN/m² mientras que el del titanio es de 110 GN/m². (Soproden 1993)

De acuerdo con la American Society for Testing and Materials (ASTM), el titanio comercialmente puro (CP Ti) se fabrica en cinco diferentes grados de pureza (grados 1-4 y grado 7). Según la concentración de oxígeno (0.18 al 0.40% de su peso) y hierro (0.2 al 0.5% de su peso). El grado 1 del Ti cp es la forma más pura y blanda. (Anusavice 2004).

El contenido en oxígeno proporciona resistencia al material. Los elementos restantes son impurezas resultantes del método de fabricación. Tabla número 2.2.6.

MATERIAL		COMPOSICIÓN QUÍMICA				(% de la masa)
Siglas	Número	O máx.	N máx.	C max.	H max.	Ti
Ti 1	3.7025	0,12	0,05	0,06	0,013	Resto
Ti 2	3.7035	0,18	0,05	0,06	0,013	Resto
Ti 3	3.7055	0,25	0,05	0,06	0,013	Resto
Ti 4	3.7065	0,35	0,05	0,06	0,013	Resto

Tabla número 2.2.6. Composición química del titanio puro según DIN 17850 (2005 DIN Deutsches Institut für Normung)

Con el aumento del contenido de oxígeno aumentan el límite de dilatación y la resistencia a las roturas, pero disminuye la expansión y tenacidad. Mediante la conformación en frío al 80-90% se logra casi doblar la resistencia a la tracción, con lo que se reduce a la mitad de su valor inicial el alargamiento y la contracción de rotura. (Soprodén 1993)

Para trabajos de coronas y puentes en prótesis fija, se recomienda el Ti1 por sus propiedades mecánicas. Los inconvenientes del titanio derivan de la dificultad que ofrece el proceso de colado.

Para el colado del titanio se necesita un horno de arco voltaico al vacío con crisoles de cobre refrigerados por agua. No pueden utilizarse crisoles cerámicos ya que estos no son completamente resistentes al titanio fundido. (Soprodén 1993)

A pesar de lo costoso y la complejidad de los sistemas de colado, hoy en día se encuentra bastante perfeccionado y ya son numerosas las casas comerciales que ofrecen su material y tecnología. Otro inconveniente es que el repasado y pulido de este material se hace incómodo en el laboratorio y en la cavidad bucal. A la hora de pulir el titanio se debe reducir al mínimo la formación de calor, ya que en las zonas sobrecalentadas pueden crearse puntos de mayor fragilidad debido a un mayor depósito de oxígeno. Es difícil lograr un pulido óptimo.

Las superficies de titanio recién pulidas mantienen su brillo por largo tiempo, únicamente cuando tras el pulido permanecen más de 10 minutos sin contacto con agua. (Sproden 1993) La mayor ventaja que ofrece el titanio es su elevadísima resistencia a la corrosión así como su excelente biocompatibilidad.

La conductividad del calor es baja (unas 17 veces menos que la del oro); esto implica una menor provocación de fenómenos de irritación pulpar. Estas características junto con su bajo peso específico, hacen pensar que se trata de un buen material como soporte de estructuras protéticas. (Sproden 1993)

Hasta ahora existía el problema de la difícil unión entre cerámica y titanio. Actualmente los métodos de unión han mejorado notoriamente, y las cerámicas con unión al titanio van en aumento. Las cerámicas habituales no pueden utilizarse ya que sinterizan a altas temperaturas, de tal modo que el titanio se oxidaría y degeneraría. Además a 882'5 °C acontece el cambio de la forma α hacia la forma β . Las cerámicas especiales para el titanio cuecen a temperaturas entre 720 y 800 °C.

Estas cerámicas han relanzado las investigaciones sobre las cerámicas de bajo punto de fusión y los fabricantes han podido mejorar la resistencia a la hidrólisis y a la flexión y la unión de la cerámica con el metal que eran los puntos débiles de las antiguas cerámicas de baja fusión.

No obstante, estas cerámicas no están, desde el punto de vista estético, al mismo nivel de las cerámicas convencionales (Soproden 1993)

2.2.2.3.2. ALEACIONES DE TITANIO.

A través de la adición de elementos a las aleaciones es posible hacer variar el umbral de paso de la fase alfa a la fase beta

Existen tres categorías de elementos aditivos:

- Los elementos alfa-genos.- Tienden a ampliar el campo de estabilidad de la forma alfa del titanio, permitiendo que el material trabaje a elevada temperatura. Entre estos encontramos: aluminio, estaño, indio, galio, circonio y cobre.
- Los Elementos beta-genos.- Tienden a ampliar el campo de estabilidad de la fase beta del titanio lo cual confiere formabilidad. Por ejemplo: vanadio, molibdeno, niobio, tántalo, hierro y cromo.
- Los elementos neutros.

Así pues, las aleaciones a base de titanio se dividen en aleaciones alfa, beta o $\alpha+\beta$. Las aleaciones $\alpha+\beta$ son aleaciones intermedias resistentes al calor y metalúrgicamente estables a unos 450°C. Son susceptibles de presentar la más alta resistencia mecánica para las aplicaciones prácticas, principalmente para la fabricación de tornillos quirúrgicos (aleación Ti-6Al-4V) y de superestructuras mecanizadas.

Esta aleación Ti-6Al-4V está compuesta por un 90% en peso de Ti, un 6% en peso de Al y un 4% en peso de V. Existen por lo menos una docena de aleaciones de Ti de difusión comercial en otros campos diferentes de la Odontología (Donachie 1982).

De todas formas la investigación en este campo está en continua evolución, y todavía resulta difícil encontrar estas aleaciones en el mercado. Vemos a continuación una tabla de composiciones de cinco diferentes aleaciones de Ti: (Storer 1989)

ALEACIÓN	ELEMENTO							
	N	C	H	Fe	O	Al	V	Ti
Grado 1 Ti	0,03	0,10	0,015	0,02	0,18	-	-	Balance
Grado 2.Ti	0,03	0,10	0,015	0,03	0,25	-	-	Balance
Grado 3 Ti	0,05	0,10	0,015	0,03	0,35	-	-	Balance
Grado 4 Ti	0,05	0,10	0,015	0,05	0,40	-	-	Balance
Ti6Al4V(ELI)	0,05	0,08	0,012	0,25	0,13	5,5-6,5	3,5-4,5	Balance

Tabla número 2.2.7. Composición de cuatro tipos de Titanio y una aleación de titanio (ASTM) (Storer 1989)

2.2.2.3.3. BIOCOMPATIBILIDAD:

Parece ser que las características de este metal le proporcionan una gran aceptación por los tejidos orales (tanto al Ti como a la aleación TÍ6Al4V). La propiedad que más influye en su biocompatibilidad es su gran resistencia a la corrosión. (Lautenschlager 1993)

La placa dental no se deposita en el titanio. Tiene resistencia a las bacterias. Tiene una excelente hemo- compatibilidad; de tal manera que es utilizado en cirugía en aplicaciones intravasculares. Su antimagnetismo es excelente. Posee un sabor neutro que proporciona bienestar al portador de la prótesis de titanio. (Soproden 1993)

No obstante debemos matizar una serie de detalles que se desprenden de las conclusiones de trabajos recientes:

Parece ser que el titanio no está al abrigo de cierta corrosión. Pueden presentarse intercambios iónicos debidos a la presencia de sales ionizadas corrosivas y de cloruros a 37°C. Esto podría conllevar, a plazo más o menos largo, la alteración de la capa de protección natural (óxidos).

Es susceptible de conducir una corriente eléctrica inducida por diferencias de potencial debidas a los poli metalismos existentes en la boca.

Se le atribuye un muy bajo poder alergénico. Sin embargo existen publicaciones de casos de alergia al titanio, el 2.43 % de la población pueden sufrirlas (Soprodén 1993).

2.3. COLADO. (SOLIDIFICACIÓN MOLDEO A LA CERA PERDIDA).

2.3.1. INTRODUCCIÓN.

El único objetivo del colado es proporcionar un duplicado metálico de la estructura que tenemos encerada, con la mayor precisión posible. (Rhoads 1.988).

En este capítulo se describe como se forma el molde de revestimiento y como el patrón de cera es sustituido por la aleación utilizando un proceso de colado. Los diversos componentes de un molde de revestimiento se muestran en la figura 2.3.1.

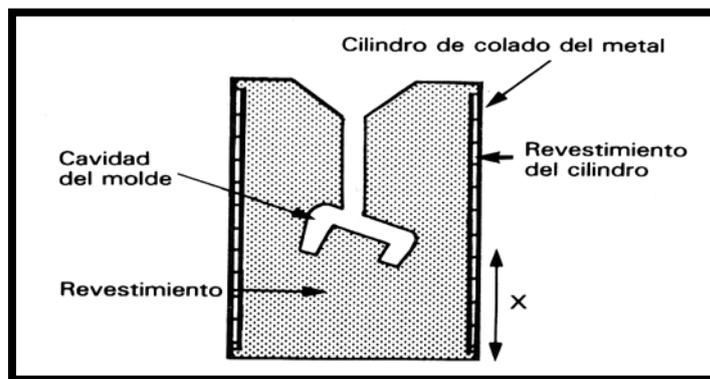


Fig., num. 2.3.1. Diagrama que ilustra los componentes de un molde de revestimiento (McCabe 1990)

La cavidad del molde se forma dejando que el revestimiento fragüe alrededor del patrón de cera y del bebedero, y de la base de este.

Después de dejar que el material de revestimiento fragüe, se retira el bebedero y su base y se quema la cera para dejar completa la cavidad del molde. La elección del material de revestimiento depende del tipo de aleación a colar. El revestimiento del cilindro de colado tiene un doble objetivo, forma un revestimiento relativamente plegable a la superficie interna del cubilete de colado metálico rígido. Esto permite una expansión de fraguado casi ilimitada y una expansión térmica del revestimiento. (Rhoads 1.988).

Además, sus propiedades termo aislantes aseguran que el molde de revestimiento no se enfríe rápidamente ni se contraiga después de retirarlo del horno. La temperatura a la

que se calienta el molde de revestimiento durante el quemado merece especial atención, dado que controla la expansión térmica de revestimiento.

En aleaciones de oro suele utilizarse un quemado lento a 400 °C, o un quemado más rápido a 700 °C de revestimiento con aglutinante de yeso. Para aleaciones Cr/Ni, lo normal son unos márgenes de temperatura de 700-900°C, mientras que para aleaciones Cr/Co la temperatura típica de quemado es de 1000 °C. (McCABE 1990)

Factores como la longitud y el diámetro del bebedero y la distancia de la cavidad del molde desde su base, tiene efectos sobre la calidad del colado.

En colados mayores pueden ser necesarios dos o más bebederos para asegurar que la aleación fundida pueda alcanzar todas las partes de la cavidad. (McCABE 1990)

2.3.1.1. MICRO ESTRUCTURAS COLADAS.

El tamaño y la forma de los granos pueden revelarnos la historia de un metal. (Craig 1998) los granos grandes suelen corresponder a metales puros o a aleaciones simples y que han solidificado. El tamaño de los granos de una aleación colada no depende solo de las condiciones de colado, si no también de la posible presencia de pequeñas impurezas, las cuales pueden aparecer involuntariamente en las aleaciones dentales de oro o de cobalto-níquel-cromo. Las impurezas que presentan los metales cambian a menudo la estructura microscópica, los metales y aleaciones coladas pueden presentar otros defectos, como pequeñas oquedades internas causadas por la inclusión de burbujas de gas, la cual puede contribuir a la corrosión y deslustre.

Las imperfecciones que presentan las restauraciones coladas, como las oquedades producidas por la contracción, pueden deberse a una técnica de colado imperfecta. (Craig 1990)

2.3.1.2. MICRO ESTRUCTURAS PROCESADAS EN FRÍO.

Los metales y las aleaciones se cueban por dos motivos diferentes. En un caso la restauración colada sirve como estructura final. En otro caso se obtiene un objeto que es posteriormente sometido a diferentes manipulaciones para conseguir alambres, láminas, barras o estructuras similares. Estas operaciones se conocen como procesado en frío o en caliente del metal, dependiendo de la temperatura a la que se efectúe la operación. Las estructuras forjadas tienen unas propiedades muy diferentes a las de las estructuras coladas, tanto en su aspecto externo como en sus características mecánicas. (Craig 1998)

2.3.2. MATERIALES

2.3.2.1. CERAS:

Las ceras forman un grupo de materiales termoplásticos que adoptan el estado sólido a temperatura ambiente, pero que se ablandan, sin descomponerse, formando líquidos móviles.

Son, en esencia, sustancias blandas con escasas propiedades mecánicas, y sus usos principales en odontología son para formar patrones de aparatos antes del colado. (McCabe 1990)

Después de producir un molde o troquel de yeso piedra, la siguiente etapa para construir muchos aparatos dentales, prótesis o restauraciones es la producción de un patrón de cera del aparato sobre el molde.

El patrón de cera define la forma y tamaño del aparato resultante y se sustituye eventualmente por un polímero o una aleación utilizando la técnica de cera perdida.

Los métodos que implican la producción de un molde seguida de la confección de un patrón de cera se conocen como técnicas indirectas. (McCabe 1990).

Los principales requisitos de las ceras para hacer patrones de cera mediante la técnica directa o indirecta son:

1. El patrón de cera debe conformar el tamaño, forma y contorno exacto del aparato que se va a construir.
2. No debe producirse cambio dimensional en el patrón de cera una vez formado
3. Después de la formación del molde del colado debe ser posible eliminar la cera, hirviéndola o quemándola sin dejar residuos. (McCabe 1990).

2.3.2.2. REVESTIMIENTOS

Después de hacer el patrón de cera por el método directo o indirecto, la siguiente etapa es el revestimiento del patrón para formar el molde. Se une un bebedero al patrón y el conjunto se coloca en un cilindro de colado, se vierte el material de revestimiento alrededor del patrón de cera mientras este todavía está en estado líquido. Cuando el revestimiento se endurece, se eliminan la cera y el bebedero ablandándolo y quemándolo, dejando un molde que puede ser rellenado con una aleación utilizando una técnica de colado. (McCabe 1990)

2.3.2.2.1. REQUISITOS DE LOS REVESTIMIENTOS

Los materiales de revestimiento forman el molde sobre el que se puede colar una aleación y, por tanto la precisión del colado no puede ser mejor que la del molde. Los materiales de revestimiento deben ser capaces de reproducir la forma, tamaño y detalles registrados en el patrón de cera.

Si se considera que el colado se efectúa a temperaturas muy elevadas, superiores a 1.000° C el molde de revestimiento debe ser capaz de mantener su forma e integridad a tan elevadas temperaturas.

Además el revestimiento debe tener un valor de resistencia a la compresión lo suficientemente alto a la temperatura de colado para poder resistir las tensiones que se crean cuando el metal penetra en el molde Los colados de aleación sufren una

considerable contracción al pasar de la temperatura de colado a la temperatura ambiental. Tal contracción puede dar lugar a un colado con un ajuste muy deficiente.

Una de las funciones del molde de revestimiento es compensar esta contracción del colado, esto se consigue por lo general mediante una combinación de la expansión de fraguado durante el endurecimiento del molde de revestimiento y la expansión térmica durante el calentamiento del molde a temperatura de colado. (McCabe 1990)

Los principales factores implicados en la selección de un material de revestimiento son la temperatura de colado a utilizar y el tipo de aleación a colar. Se escogerá el revestimiento más capaz de retener su integridad a temperatura de colado y de proporcionar la necesaria compensación a la contracción del colado. (McCabe 1990)

2.3.2.2 MATERIALES DE REVESTIMIENTO

Consisten en una mezcla de un material refractario, normalmente sílice, capaz de resistir temperaturas muy elevadas sin degradarse, y un aglutinante, que une las partículas refractarias. Existen 3 grupos principales de material de revestimiento de uso común, estos son aglutinantes de yeso, sílice o fosfato. (McCabe 1990)

- **MATERIALES CON AGLUTINANTES DE YESO:**

Estos materiales se suministran en forma de polvo que se mezclan con agua y están compuestos por una mezcla de sílice (SiO_2) y sulfato cálcico hemihidratado (producto del yeso) junto con otros componentes menores, que incluyen grafito en polvo o cobre en polvo y varios modificadores para controlar el tiempo de fraguado.

La sílice es un material refractario que resiste bien las temperaturas utilizadas durante el colado. Se presenta en tres formas alotrópicas, cuarzo, cristobalita y tridimita, que son químicamente idénticas pero con una ligera diferencia en forma cristalina. El cuarzo y la cristobalita se utilizan para revestimiento. (McCabe 1990)

Además de dotar de las propiedades refractarias necesarias al revestimiento, la sílice es responsable de producir gran parte de la expansión requerida para compensar la concentración de colado de aleación. La expansión se consigue por una combinación de expansión térmica simple junto con una “inversión” cristalina que da lugar a una expansión significativa.

El cuarzo sufre la inversión a una temperatura de 575 °C desde la denominada forma “baja”, o cuarzo- α , a la denominada forma “alta” o cuarzo- β .

Para la cristobalita la conversión desde la forma “baja” a la “alta” se produce a temperaturas más bajas de alrededor de 210°C. La expansión se debe probablemente a un estirado de los enlaces químicos a una forma de estructura cristalina menos densa como se muestra en la siguiente figura 2.3.2. (McCabe 1990)

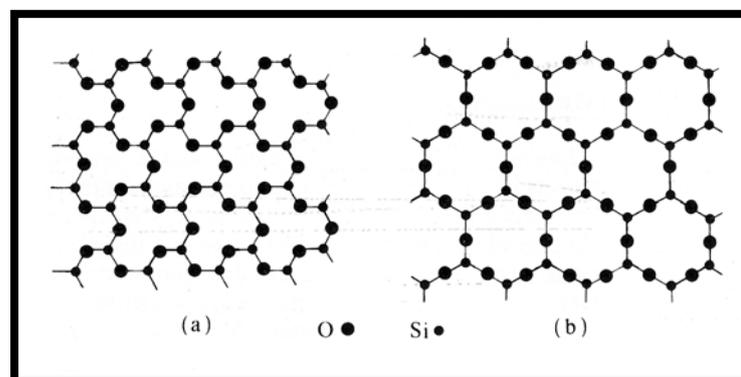


Fig. num., 2.3.2. Endurecimiento de los enlaces durante la “inversión” del cuarzo a 575°C. a) Existe una estructura más densa por debajo de 575°C. b) Estructura menos densa por encima de 575°C (McCabe 1990)

El cambio es reversible y tanto en el cuarzo como en la cristobalita revierten a la forma “baja” a refrigerarse.

La expansión térmica global y la expansión de inversión de los materiales que contienen cristobalita es mayor que la de los que contienen cuarzo.

El sulfato de calcio hemihidratado es un componente esencial, dado que reacciona con el agua para formar sulfato de calcio dihidratado (yeso) que aglutina eficazmente a la sílice refractaria. La expansión del fraguado del sulfato de calcio dihidratado, al

mezclarlo con agua, se usa para compensar parcialmente la concentración de la reacción que se produce al colar. Una mayor compensación puede conseguirse empleando la expansión higroscópica de fraguado que se produce si el molde de revestimiento se coloca en agua en la fase inicial del fraguado.

El último método se conoce como técnica de expansión higroscópica por inmersión en agua, y puede dar lugar a una expansión cinco veces mayor que la expansión de fraguado normal. (McCabe 1990)

Otro método es la técnica de adición de agua, en el que se coloca un volumen de agua determinado sobre la superficie superior del material de revestimiento en el cubilete de colado. Esto produce una expansión más fácil de controlar. (McCabe 1990)

La expansión higroscópica también se ve aumentada si se reviste el cilindro de colado con una capa de amianto húmedo que puede suministrar agua a un área mayor de revestimiento de molde.

Esta última técnica se emplea rutinariamente, incluso cuando no se intenta conseguir una expansión higroscópica máxima sumergiendo en agua o añadiendo agua.

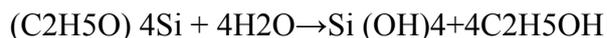
El mecanismo de expansión higroscópica no se conoce por completo. Sin embargo cabe suponer que el agua es atraída entre cristales por acción capilar y que la separación extra de las partículas produce una expansión. La magnitud de la expansión higroscópica de fraguado que se produce con revestimientos con aglutinantes de yeso es mayor que la que se produce con los materiales para moldes y troqueles de yeso. (McCabe 1990)

- **MATERIALES CON AGLUTINANTES DE SILICE.**

Estos materiales consisten en cuarzo en polvo o cristobalita que son aglutinados con un gel de sílice. Al calentarlos, el gel de sílice se vuelve sílice, de forma que el molde acabado es una masa muy compactada de partículas de sílice. La solución aglutinante se prepara habitualmente mezclando silicato etílico, o uno de sus oligómeros, con una mezcla de ácido clorhídrico diluido y alcohol industrial. El alcohol industrial mejora la

mezcla del silicato etílico y del agua, que de otra forma serían inmiscibles. (McCabe 1990).

Se produce una hidrólisis lenta del silicato etílico dando lugar a un sol de ácido silícico, con la liberación de alcohol etílico como subproducto:



El sol de ácido silícico forma de gel de sílice al mezclarlo con cuarzo o cristo balita en condiciones alcalinas. El pH necesario se consigue por la presencia de óxido magnésico en el polvo. (McCabe 1990)

Las soluciones de aglutinante de silicato etílico hidrolizado se fabrican y almacenan en frascos oscuros. La solución pasa lentamente al estado de gel, se deja reposar y su viscosidad puede aumentar en gran medida a la tercera o cuarta semana.

Si esto sucede, es necesario volver a fabricar una nueva solución.

Se puede promover una hidrólisis y gelación simultánea mediante aminas, como la piperidina. Por desgracia, tal método se acompaña de una contracción inaceptable que se produce como una reacción de hidrólisis. (McCabe 1990)

Para que el material tenga una resistencia suficiente a temperatura de colado es necesario incorporar todo el polvo posible a la solución aglutinante.

Este proceso se mejora mediante una gradación de tamaños de partículas, de forma que los granos pequeños rellenen los espacios entre los granos mayores. (McCabe 1990)

Para fomentar una gran compactación y producir un revestimiento lo más fuerte posible, se utiliza una mezcla muy gruesa casi seca de revestimiento. Se produce una pequeña contracción durante las primeras fases de calentamiento de revestimiento antes del colado. Esto se debe a la pérdida de agua y alcohol del gel. La contracción va seguida de una expansión térmica más sustancial y de una expansión por inversión de sílice similar a la que se observa en los revestimientos con aglutinantes de yeso. (McCabe 1990).

- **MATERIALES CON AGLUTINANTES DE FOSFATO.**

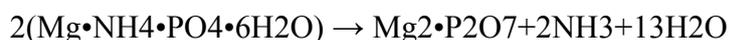
Estos materiales consisten en un polvo que contiene sílice, óxido magnésico y fosfato amónico. Al mezclarlos con agua o una solución de sílice coloidal, se produce una reacción entre el fosfato y el óxido, formándose fosfato amónico magnésico.



Esto aglutina la sílice formando el revestimiento fraguado del molde. La formación del fosfato amónico magnésico implica una reacción de hidratación seguida de una cristalización similar a la observada a la formación del yeso. Al igual que con el yeso se produce una pequeña expansión por el empuje hacia afuera de los cristales en crecimiento. El material también puede sufrir expansión higroscópica si se coloca en contacto con humedad durante el fraguado. La humedad afecta adversamente al material no mezclado y el recipiente debe mantenerse herméticamente cerrado si no se utiliza.

El uso de una solución coloidal de sílice en vez de agua para mezclar con el polvo tiene el doble efecto de aumentar la expansión de fraguado y de fortalecer el material fraguado. (McCabe 1990)

Al calentar el revestimiento antes del colado se produce un aumento del tamaño del molde por expansión térmica y por inversión de la sílice. La expansión térmica es mayor para los materiales mezclados con sílice coloidal que para los mezclados con agua. A temperaturas de unos 300°C se libera amonio y agua por la reacción.



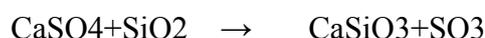
A temperaturas más elevadas algo del fosfato remanente reacciona con la sílice formando silicofosfatos complejos. Esto produce un aumento significativo de la resistencia del material a temperatura de colado. (McCabe 1990).

2.3.2.2.3. PROPIEDADES DE LOS MATERIALES DE REVESTIMIENTO.

- **ESTABILIDAD TERMICA.**

Uno de los requisitos esenciales de un revestimiento es que debe mantener su integridad a temperatura de colado y tener la suficiente resistencia para aguantar las tensiones que se crean cuando la aleación penetra en el molde de revestimiento. (McCabe 1990)

Los revestimientos con aglutinantes de yeso se descomponen por encima de 1200°C por interacción de la sílice con el sulfato calcico para liberar gas de trióxido de sulfuro.

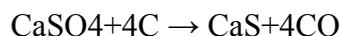


Esto no solo produce un grave debilitamiento de revestimiento, sino que puede provocar la incorporación de porosidades en el colado.

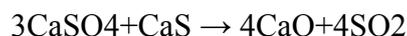
En consecuencia, los materiales con aglutinantes de yeso suelen restringirse a las aleaciones que cuelean por debajo de los 1200° C. Esto incluye la mayoría de las aleaciones de oro y algunas de metales no nobles de baja fusión.

La mayoría de las aleaciones de metales no nobles, sin embargo, tienen temperaturas de colado mayores y requieren el uso de materiales con aglutinantes de sílice o de fosfato.

Otra reacción que puede tener lugar al calentar revestimiento con aglutinante de yeso es la que se produce entre el sulfato calcico y el carbono.



El carbono puede derivar del residuo que queda después de quemar el patrón de cera o puede estar presente como grafito en el revestimiento. Son posibles reacciones posteriores liberando dióxido de sulfuro.



Estas reacciones se producen por encima de 700°C y sus efectos pueden minimizarse “empapando al calor” el revestimiento del molde a temperatura de colado para permitir que la reacción quede completa antes de comenzar el colado.

La presencia de un oxalato en algunos revestimientos reduce los efectos de la descomposición de los productos del yeso liberando dióxido de carbono a elevadas temperaturas.

Los materiales con aglutinante de fosfato y de sílice tienen suficiente resistencia a las temperaturas elevadas utilizadas para colar aleaciones de metales no nobles. La resistencia de los materiales con aglutinantes de fosfato es ayudada por la formación de silicofosfatos al calentarlos. La resistencia cohesiva de los revestimientos de fosfato es tal que no deben contenerse en un cubilete de colado metálico. Por lo general, se deja que el material fragüe en un cilindro de plástico que se retira antes de calentar. (McCabe 1990)

- **POROSIDAD**

Los materiales con aglutinantes de yeso y fosfato son los bastante porosos para permitir el escape de aire y de otros gases del molde durante el colado.

Los materiales con aglutinante de sílice, por otra parte, están tan compactados que se consideran virtualmente libres de porosidades. Y existe riesgo de retroceso de presión que producirá un llenado incompleto del molde o un colado poroso. Este problema puede salvarse creando orificios que eviten el aumento de presión. (McCabe 1990)

- **EXPANSIÓN DE COMPENSACIÓN.**

La precisión de ajuste de un colado depende ante todo de la capacidad del material de revestimiento para compensar la contracción de la aleación que se produce al colar. La magnitud de la contracción varía entre márgenes muy amplios, pero suele ser del 1.4% para la mayor parte de las aleaciones de oro, del 2% para las aleaciones del Cr/Ni y del 2.3% para las aleaciones para el Cr/Co. (McCabe 1990)

Se consigue una expansión de compensación mediante la combinación de la expansión del fraguado, expansión térmica y la expansión que se produce cuando la sílice sufre la inversión a temperaturas elevadas.

Puede utilizarse la expansión higroscópica para complementar la expansión de fraguado de materiales con aglutinante de yeso. Esto también es posible en los materiales con aglutinante de fosfato, pero en la práctica casi no se utilizan.

La expansión de fraguado de un material con aglutinante de yeso típico es del orden del 0.3% que puede aumentarse hasta 1.3% por expansión higroscópica.

El grado de expansión térmica depende de la naturaleza refractaria utilizada en el revestimiento y de la temperatura a la que se calienta el molde. Los revestimientos que contienen cristobalita sufren una mayor expansión térmica que los que tienen cuarzo como se muestra en la figura número 2.3.3, para un material con aglutinante de yeso.

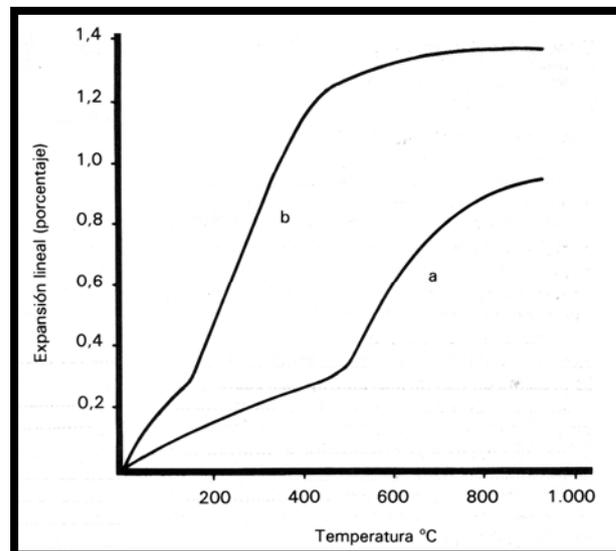


Fig. num., 2.3.3. Curva de expansión lineal en relación a la temperatura para dos tipos de revestimiento. A) con cuarzo. B) con cristobalita. (McCabe 1990)

Si se ha utilizado la expansión higroscópica para conseguir la expansión es probable que la magnitud de la expansión térmica requerida sea pequeña.

Si se utiliza la expansión térmica como principal modo de conseguir la compensación, se requiere un revestimiento que contenga cristobalita a unos 700°C.

Los revestimientos con aglutinante de sílice sufren una ligera contracción durante el fraguado y el calentamiento. Esto se debe a la naturaleza de la reacción de fraguado y la pérdida de agua y alcohol del material. Un calentamiento continuado produce una considerable expansión debido a la naturaleza compacta de las partículas de sílice.

Una expansión lineal máxima de 1.6% más o menos, se alcanza a una temperatura de unos 600°C.

Por lo que se refiere a los materiales con aglutinantes de fosfato una expansión de fraguado y una expansión térmica aproximada del 2% es normal, siempre que se utilice con el revestimiento un líquido de sílice especial. (McCabe 1990)

Puede observarse que mientras los revestimientos con aglutinante de yeso compensan correctamente la contracción de colado de las aleaciones de oro, no puede decirse de los revestimientos con aglutinantes de sílice y de fosfato cuando se utilizan con algunas aleaciones metálicas no nobles. Parece que la gran contracción de colado de las aleaciones metálicas no nobles puede ser un problema difícil de vencer con los revestimientos disponibles en la actualidad.

Sin embargo, puede producirse una posterior compensación durante otras fases de la producción del colado. Una pequeña contracción de la impresión, puede proporcionar la compensación necesaria. (McCabe 1990)

2.3.2.2.4. APLICACIONES

Aplicaciones de varios tipos de material de revestimiento	
Revestimiento	Uso principal
Escayola o yeso piedra dentales	Moldes para dentaduras acrílicas
Materiales con aglutinante de yeso	Moldes para aleaciones para colado de oro
Materiales con Aglutinante de sílice	Moldes para aleaciones para colado de metales no preciosos
Materiales con aglutinante de fosfato	

La tabla número 2.3.1. Muestra las aplicaciones básicas de los tres grupos principales de los materiales de revestimiento. (McCabe 1990)

2.3.2.3. BEBEDEROS.

- **DEFINICIÓN.**

Para que el material fundido llegue al espacio que se crea al quemar la cera, debe existir un paso a través del revestimiento. La mejor forma para crear este espacio consiste en unir el patrón de cera a una base cónica mediante un bastoncito de cera, plástico o metal al modelo de la estructura a colar. (Rhoads 1988)

La colocación y diámetro del bebedero es de capital importancia.

El punto donde se une el bebedero a la estructura a colar debe permitir el flujo del metal fundido lo mas continuo posible. El formador del bebedero debe ser liso y no presentar ángulos agudos en la unión con el patrón de cera o el formador del crisol.

El diámetro mínimo de un bebedero es de 1.7 mm. Excepto cuando se usan encerados pequeños y en caso de que el encerado sea muy grande se usan encerado de 2.5 mm (calibre 10). La longitud no debe superar los 9 mm. Para ayudar a que los gases sean expulsados, y debe permitir que el patrón quede aproximadamente a 3-6 Mm. del extremo abierto del cilindro. (Rhoads 1988).

2.3.2.4. CRISOLES

El crisol es donde se aloja la aleación antes y durante el proceso de fusión. Existen tres tipos de crisoles para vaciado:

Barro, carbón y cuarzo (que incluye circonio –aluminio).

Los crisoles de barro son utilizados para aleaciones para coronas y puentes (aleaciones de oro y plata-paladio), los crisoles de carbón se utilizan en aleaciones para coronas y puentes a base de oro, o para aleaciones de metal cerámico a base de oro de alta fusión, los crisoles de cuarzo son utilizados para alta fusión de cualquier tipo sobre todo a las aleaciones sensibles a la contaminación con carbón, como lo son las aleaciones de paladio, paladio-plata y las de níquel o cobalto.(Phillips. 1.991).

2.3.3. MAQUINAS PARA COLADO.

El objetivo de las maquinas para colado es permitir que la aleación fundida rellene por completo la cavidad del molde de revestimiento.

Existen diversas maquinas de colado:

1. La que funde la aleación en la base del bebedero del molde (crisol de molde) o en un crisol aparte localizado en la maquina para colado.
2. La aleación se funde por alguno de los siguientes métodos: llama de gas-aire, llama oxiacetileno, calentamiento por inducción eléctrica o fusión por resistencia eléctrica.
3. La aleación fundida puede llevarse al molde por gravedad, presión aérea, presión al vapor o fuerza centrifuga.

El sistema mas utilizado actualmente es aquel en el que la aleación se funde en un crisol aparte utilizando calentamiento por inducción eléctrica y se fuerza hacia el molde utilizando una fuerza centrifuga. (McCabe 1990)

2.3.4. FUNDIDO DE LA ALEACIÓN Y COLADO:

La aleación se funde mejor al colocarla en un extremo del crisol, cuando se usa el soplete se utiliza una mezcla de gas natural o artificial y aire, aunque también se utiliza oxígeno-aire y acetileno. En la temperatura de la flama de gas- aire influye la del gas y las proporciones de gas aire de la mezcla. (Phillips 1991)

Se identifican las partes de la flama por las áreas cónicas que presenta, el primer cono largo que sale directamente de la boquilla es la zona en la que se mezcla el aire y el gas antes de la combustión. No hay calor presente en esta zona. El siguiente cono es verde y rodea el cono interno, se llama zona de combustión. Aquí el gas y el aire están en combustión parcial, esta es oxidante y se tiene que mantener lejos de metal. La siguiente zona, azul oscura es la zona de reducción es la parte mas caliente de flama y esta arriba de la punta de la zona verde. Esta área se tiene que mantener constante en el metal. El cono externo (zona de oxidación) es el área en la que se presenta la combustión con el oxígeno en el aire. Nunca se debe emplear esta porción de la flama para fundir la aleación no solo por su temperatura más baja, si no también por que causa la oxidación del metal. (Phillips 1991)

Existen otras formas de fundir una aleación, estos sistemas están incluidos en maquinas diseñadas para fundir el metal y para conseguir que el metal fundido entre en el espacio creado en el revestimiento. Son las maquinas de vapor, las de presión de aire y las centrifugas.

En las maquinas de vapor se funde la aleación con un soplete en un crisol y se aplica el brazo de colado sobre el. Se mantiene en posición durante 30 segundos Y así se conseguirá que se produzca vapor en la cavidad, este vapor hará que el metal fundido entre en el revestimiento. (Phillips. 1991)

En las máquinas de presión de aire se funde la aleación con un soplete en el espacio que deja la peana del encerado o botón en el cilindro del colado, la alta tensión de la aleación fundida impide que caiga en el canal del bebedero. Una vez que el metal se funde a temperatura de colado se aplica una presión por aire comprimido al pistón metálico que se encuentra encima del cilindro, esto hará que el pistón baje violentamente y fuerza a el metal a entrar por el bebedero.

Una máquina centrífuga esta formada por dos brazos que se unen por un eje central, uno de los brazos contiene el crisol y el cilindro y el otro un peso que dará inercia al primero para coger un movimiento de alta velocidad que hará entrar el metal fundido con el soplete en el cilindro. (Phillips 1991)

Otra máquina es la inductora, en la que el metal se funde con la electricidad y después se hace que el metal entre en el revestimiento por el método de centrifuga, este método presenta ventajas en las que se utilicen aleaciones que tiendan a oxidarse con el sobrecalentamiento. (Phillips 1991).

2.3.5. TERMINADO DEL COLADO:

Después del colado hay que dejar que el aparato se detenga libremente, entonces se quita el cilindro sumergiéndolo rápidamente en agua, el revestimiento se quita inicialmente por rascado y rompiéndolo teniendo cuidado de no estropear el colado. El primer paso es eliminar cuidadosamente de la superficie todo el recubrimiento residual. El chorro abrasivo resulta eficaz aunque no debe proyectarse intensamente sobre las finas regiones marginales, el medio abrasivo puede quedar incrustado en la superficie y ser fuente de contaminación si no se elimina cuidadosamente. (Rhoads 1.988)

Las aleaciones preciosas de oro pueden sumergirse en ácido fluorhídrico o sustitutos para facilitarle la eliminación del revestimiento, las aleaciones no preciosas de níquel cromo nunca se deben meter en ácido, debido a su alta capacidad de reacción.

Las películas grasas se eliminan limpiando el colado con amoníaco casero, aclarando con agua destilada. Es posible suprimir los pequeños nódulos y la oxidación residual de

la superficie que debe servir de base a la porcelana con fresas de carburo y piedras de base cerámica.

Una vez que la superficie de soporte de la porcelana está limpia, se puede pulir al chorro de arena con un abrasivo de óxido de aluminio limpio de 25-50 μm , para darle textura. Entonces se puede limpiar el colado en agua destilada en un limpiador ultrasónico. (Rhoads 1.988).

2.3.6. MICROESTRUCTURA DEL COLADO:

2.3.6.1. PROCESO DE SOLIDIFICACIÓN.

Básicamente la estructura de un colado puede ser dividida en tres zonas: la zona de enfriamiento rápido que está cercana a la pared del molde, la zona columnar con granos alargados y zona central o equiaxial. (Prado 1.987 Ashby 1990)

- **ZONA DE ENFRIAMIENTO RÁPIDO.**

Cuando se vierte la aleación en el modelo de revestimiento y entra en contacto con las paredes de éste, se enfría rápidamente por debajo de la temperatura de congelación, y es en esa zona donde empiezan a formarse los núcleos, avanzando posteriormente la cristalización hacia el centro de la masa.

Este tipo de crecimiento se llama columnar, las superficies de los granos se proyectan desde las paredes del molde hacia el centro de la pieza colada. (Craig 1.998).

Durante la introducción de la aleación fundida la pared del molde de revestimiento se calienta, con lo que la unión entre el cristal y la pared se debilita, y algunos de los cristales solidificados se despegan ayudados por las turbulencias que producen la entrada en masa de la aleación fundida. (Prado 1.987 Ashby 1990).

Si la temperatura de colado es suficientemente alta, el material fundido está a alta temperatura durante mucho tiempo y los cristales sólidos que se han despegado y se han

introducido en la aleación fundida se refunden de nuevo, de forma que los únicos cristales de enfriamiento rápido son los que se encuentran pegados a la pared del revestimiento (Prado 1.987 Ashby 1990).

Si la temperatura de colado es baja, ocurre un “Big-Bang” de nucleaciones. Ello significa que el líquido se rellena de multitud de cristales sólidos. Esos cristales son asimilados en la zona fundida pero como la temperatura del líquido es menor, los cristales pueden seguir creciendo, resultando una estructura granular fina, compuesta de granos equiaxiales, sin zona columnar. (Prado 1.987 Ashby 1990).

- **ZONA COLUMNAR.**

Inmediatamente después de empezar la introducción de la aleación metálica en el molde de revestimiento el gradiente de temperatura de la aleación decrece y los cristales crecerán dendriticamente en ciertas direcciones cristalográficas. La cristalización progresa hacia la parte central de la masa. (Craig 1.998).

Los cristales con direcciones cercanas al flujo del calor, perpendicular a la pared, crecen más rápido, y eliminan el crecimiento de los granos orientados menos favorablemente. Fig. 2.3.4.

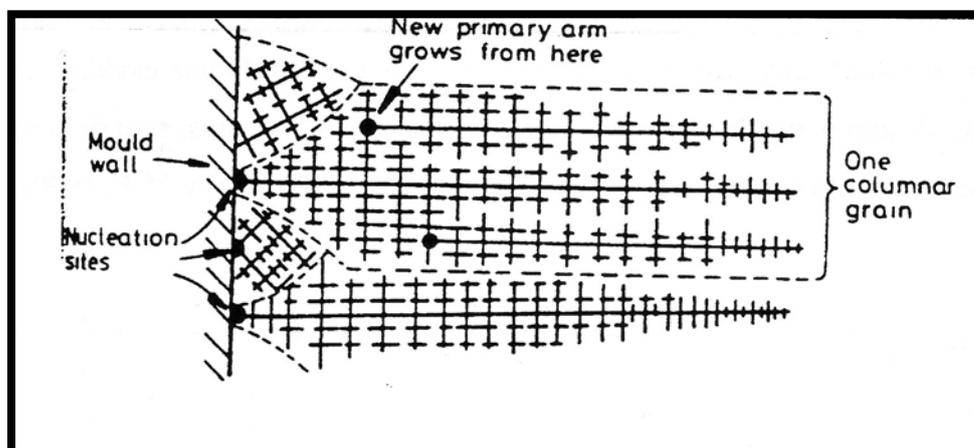


Fig. N°. 2.3.4. Dendritas, en zona columnar, orientadas favorablemente. (Ashby M.F. 1990).

Debido al decrecimiento de la temperatura, el espacio existente entre las dendritas primarias y secundarias aumenta cuanto más alejados nos hallamos de la pared del modelo. (Prado 1.987 Ashby 1990).

- **ZONA CENTRAL O EQUIAXIAL.**

La mayoría de estos granos se forma a partir de brazos de dendritas refundidos. Las corrientes de convección que se forman en el interior del líquido causan pulsos de aleación a diferentes temperaturas. Si un pulso toca una dendrita ya formada puede empezar a fundirla de nuevo y esta se despegar de su localización anterior. Si un pulso de menor temperatura llega a la dendrita despegada antes de su fusión total ella puede actuar como núcleo de cristalización para una nueva dendrita. Así los granos tienen la oportunidad de crecer desde unos pocos centros distribuidos en toda la masa fundida (Craig 1.998).

La corriente puede transportar este núcleo a donde pueda desarrollar una nueva dendrita. (Prado 1.987 Ashby 1990).

Por eso se entiende que las corrientes de convección juegan un papel importante. Si la convección es pobre, el tamaño final de grano es grande y hay preponderancia de granos columnares. (Prado 1.987 Ashby 1990).

Debido a la diferencia de volumen entre la fase líquida y la sólida muchos metales rechupan al solidificarse (efectos del rechazo). Este rechazo puede tomar la forma de una cavidad, en general en los límites del grano, no teniendo una forma esférica como los poros, sino de forma irregular, lo cual se manifiesta como una porosidad. (Prado 1.987 Ashby 1990).

2.3.7. ALTERACIONES Y DEFECTOS DE LOS COLADOS.

Los defectos que tienen posibilidad de presentarse en los colados pueden ser producidos por diferentes factores, entre ellos, la temperatura a la que se encuentra el metal, el incorrecto calentamiento del cilindro, la mala colocación de los bebederos, la incorrecta elección del revestimiento, la composición de la aleación, sus propiedades mecánicas, si el metal es nuevo o ha sido usado anteriormente y el uso de diferentes maquinas para colar. (Johnson 1.996)

2.3.7.1. TIPOS DE DEFECTOS DE LOS COLADOS.

- **EFFECTO DE ALETAS.**

La presencia de aletas ocurre cuando el calentamiento del revestimiento es demasiado rápido, esto hace que se agriete, la aleación fundida fluye hacia las grietas formando finas aletas sobre el colado.

- **EFFECTO COLADO INCOMPLETO.**

Si la aleación no ha sido fundida de un modo correcto o si la temperatura es baja, la solidificación se presenta antes de que el molde se llene. Si se crea una expansión insuficiente durante el colado, la aleación puede no fluir a todas las partes de la cavidad del molde.

En las maquinas centrifugas de colado, el empuje depende de la fuerza rotacional del brazo de colado, de la longitud del mismo y de la densidad de la aleación. En consecuencia el problema es más significativo para las aleaciones de metales no preciosos que tienen menor densidad y crean menos empujes. (McCabe 1990)

La presión retrograda se produce por la incapacidad del aire o de otros gases del interior del molde para escapar o buscando su camino a través de la aleación. Para ayudar al escape de gases el material de revestimiento debe ser lo mas delgado posible sin perder resistencia.

Asimismo, el extremo del cilindro no debe estar completamente cubierto por ninguna parte del aparato de colado.

Si se utilizan revestimientos con aglutinante de sílice o de fosfato de grano fino debe dejarse un orificio de 0.5 Mm. de diámetro para permitir el escape de gases hacia el extremo del crisol del molde.

Un colado sometido a presión retrograda carece de detalles y tiene los bordes redondeados. (Mccabe 1990)

- **EFEECTO DE POROSIDAD.**

Este puede observarse como un punteado superficial sobre el colado que puede revelarse con el metal colado al pulirlo. La porosidad gaseosa en los colados se produce por gases que quedan disueltos en la aleación fundida. Al enfriarse, las aleaciones liberan los gases absorbidos, pero queda algún remanente atrapado cuando la aleación se vuelve rígida. Este tipo de porosidad puede afectar a todas las partes del colado. (Mccabe 1990)

- **EFEECTO DE COLADO DE TAMAÑO INADECUADO.**

Los principales cambios dimensionales implicados son la contracción de la aleación después de colarlo, que debe compensarse por la expansión de fraguado, la expansión térmica y la inversión de revestimiento. (Mccabe 1990)

- **EFEECTO DE LAS CARACTERÍSTICAS DEL REVESTIMIENTO EN LA DISTORSIÓN DEL COLADO.**

Se debe tener un control total sobre las expansiones del revestimiento ya que cualquier error en su manipulación trae defectos en el colado dimensionales. (Mccabe 1990)

Las expansiones del fraguado e higroscópica del revestimiento producen un movimiento irregular de las paredes del patrón de cera, este tipo de distorsión se produce en parte

por el movimiento de las paredes proximales hacia afuera, en forma irregular, en una restauración de tres superficies. A menor expansión de fraguado menor distorsión.

Así mismo debe evitarse el atrapamiento de aire en el revestimiento, por eso se recomienda la técnica de mezclado al vacío y vibración. Si no eliminamos estas burbujas crearán nódulos pequeños. También se pueden atrapar burbujas de aire alrededor del patrón de cera al llenar el cilindro de colado con el revestimiento. Para evitar esto hay que humectar la superficie de la cera aplicando una capa delgada y secándolo con aire. (Phillips 1.991, Rhoads 1988)

- **EFFECTOS DEL CALENTAMIENTO DEL CILINDRO.**

Si la temperatura es correcta pero ocurre por demasiado tiempo puede pasar que se desintegre el revestimiento, especialmente los de yeso, con lo que las paredes del colado quedarán rugosas.

Calentar insuficientemente el cilindro puede producir una eliminación incompleta del encerado. El colado presentará burbujas o porosidades por los gases que se formarán cuando la aleación caliente entre en contacto con los residuos carbonáceos. (Phillips 1.991, Rhoads 1988)

Una mala elección de la temperatura de calentamiento no permitirá una expansión térmica correcta y el colado será erróneo dimensionalmente. (McCabe 1990)

- **EFFECTO DE LA COLOCACIÓN DE LOS BEBEDEROS.**

Los bebederos de sección insuficiente no permitirán el flujo adecuado de la aleación fundida debido a que en el momento de enfriarse las zonas más delgadas son las que se solidifican primero arrastrando material fundido de zonas aún calientes. A menos que entre más metal fundido quedarán huecos o canales.

Si el metal del bebedero se enfría antes que el de la corona se producirá una porosidad interna ya que se impide el paso de metal al molde.

Si los bebederos son de suficiente grosor existirá depósito de metal fundido, los bebederos se pueden engrosar encerando un volante o un depósito redondo en la zona más próxima al colado, estas estructuras serán las últimas en enfriarse y los errores quedaran en ellas (Rhoads 1988)

Johnson y colaboradores 1996 descubrieron que la capacidad de una aleación de resellar un molde era mayor si se utilizaban bebederos de 4 mm y no de 2.5 mm.

- **EFEECTO DE LA TEMPERATURA DEL COLADO.**

Hay más errores en el proceso de fundición si se usa el método de soplete que si se usa una inductora. En este proceso hay que tener unos conceptos muy claros.

1. Se precisa una llama amplia.
2. Debe aplicarse sobre el metal la zona correcta de la llama.
3. Si se observa una película que cubre el metal es que se esta oxidando la aleación, esto ocurre por utilizar una zona de la llama inadecuada, cuando el metal oxidado empieza a solidificar libera el oxígeno disuelto, con lo que el colado nos quedara poroso aumentando la posible corrosión de la aleación. (Metalor)

En el caso de utilizar una inductora debe saberse que esta no es adecuada para el oro platinado, ya que se produce un sobrecalentamiento, al haber un exceso de calor en el metal fundido encontraremos un crecimiento del sistema cristalino, segregación inter cristalina, mayor concentración volumétrica y tensiones internas, quedando el colado con un aspecto áspero y con porosidades. (Phillips 1.991)

- **EFEECTO DE LA MAQUINA DE COLAR.**

Se han hallado diferencias estadísticamente significativas entre la utilización de diferentes maquinas de colar. Las inductoras y las de resistencia eléctrica conseguían

una mayor penetración del colado en el molde que las maquinas centrifugas con soplete. (Johnson 1.996).

2.4. PROPIEDADES QUÍMICAS DE LAS ALEACIONES USADAS EN ODONTOLOGÍA: LA CORROSIÓN

2.4.1 INTRODUCCIÓN.

En los últimos años existe una preocupación creciente en relación a los posibles efectos, tanto a nivel local como a nivel general, de los metales utilizados en prostodoncia. Los efectos secundarios producidos por un metal pueden ser de naturaleza tóxica o alérgica (Burrows 1986; Munksgaard 1992). Se entiende por toxicidad la habilidad de un compuesto para producir un daño en el organismo después de haber sido absorbido. Una reacción tóxica puede dañar un órgano o un tejido y puede causar la inhibición de enzimas celulares o sanguíneas, o puede tener efecto sobre el DNA. Los cambios químicos o la asociación de moléculas al DNA pueden dar lugar a cáncer, abortos o malformaciones. Por lo tanto, la capacidad de una aleación metálica para producir una toxicidad está en relación con su capacidad de liberar iones metálicos en el organismo, es decir, con su resistencia a la corrosión, y en relación con el tipo de iones liberados (Craig Y Hanks 1988 Y 1990). Si se estudia la población con bacterias de alergenias, se halla que casi un tercio presenta alguna reacción, pero la mayoría de éstas cursa de forma asintomático (Munksgaard 1992).

Una de las condiciones requeridas para el uso de metales en boca es la de su biocompatibilidad, oxidación ó corrosión en el medio oral, el medio oral posee características que inducen a la corrosión: temperatura- humedad constante, cambios de ph., alimentos variados, muchos de los cuales contienen azufre. (Guzmán 1990).

2.4.2. DEFINICIÓN.

La corrosión es un proceso químico o electroquímico en el que un agente medio ambiental ataca a un sólido, por lo general un metal, disolviéndolo total o parcialmente. Por lo común, los metales son más susceptibles a sufrir estos ataques debido a reacciones electroquímicas. (Craig 1998).

Existen diversos aspectos de la cavidad oral que provocan corrosión. La boca es cálida y húmeda, y está sujeta continuamente a fluctuaciones de temperatura. La ingesta de comidas y bebidas tiene un amplio intervalo de pH, al descomponerse la comida se liberan ácidos y, en ocasiones, los residuos resultantes se adhieren firmemente a la restauración metálica, lo que promueve una reacción acelerada y localizada entre los productos de corrosión y el metal o aleación. (Anusavice 2004.)

La corrosión no es simplemente un depósito superficial. Es un proceso en el que se produce un deterioro de un metal al reaccionar con su medio. Con frecuencia la tasa de corrosión aumenta a lo largo del tiempo, sobretodo en las superficies sometidas a tensión, con impurezas inter granulares en el metal o con productos de corrosión que no cubren totalmente la superficie del metal. (Fontana 1986) (Anusavice 2004.)

De esta forma la corrosión provoca la desintegración total del metal. Además, el ataque corrosivo extremadamente localizado puede provocar con rapidez el fallo mecánico de una estructura, aunque la cantidad de material perdido sea bastante pequeña (Anusavice 2004)

La desintegración de un metal a causa de la corrosión puede producirse por medio de la acción de la humedad, la atmósfera, las soluciones ácidas o alcalinas y ciertas sustancias químicas. (El deslustrado), se define como la decoloración superficial de un metal o como una ligera pérdida o alteración del acabado o brillo superficial. A partir de la formación de depósitos blandos (microorganismos y mucinas) y duros (calculo) sobre la superficie del metal; aunque dichos depósitos son la causa principal del deslustrado en la cavidad oral, también puede producirse una decoloración superficial del metal al formarse películas finas, como óxidos, sulfuros, o cloruros. Y que esta película protectora puede ser el primer indicador de corrosión (Anusavice 2004)

La saliva contiene agua, oxígeno e iones cloruro que también contribuyen al ataque corrosivo. Varias soluciones ácidas como los ácidos fosfórico, acético y láctico están presentes en ocasiones y, con la concentración y el pH, adecuados, promueven la corrosión. (Anusavice 2004)

- **EL ENTORNO ORAL:**

En muchos aspectos, la boca es el entorno ideal para que tenga lugar la corrosión húmeda o acuosa de los metales y las aleaciones. Pueden contribuir a éste fenómeno la presencia de humedad, fluctuaciones de temperatura, cambios del ph debidos a la dieta y la descomposición de los alimentos. (Combe 1992).

La cavidad oral es un medio agresivo para los metales puesto que éstos se hallan bañados por la saliva, liquido donde están presentes aniones agresivos como el Cl^- , y una actividad electroquímica caracterizada por un potencial de oxidación desde -58 a $+212$ Mv, y un ph que oscila entre 6.1 y 7.9 (Ewers 1985) y están expuestos a cambios bruscos de tensión de oxígeno, salinidad, ph y temperatura. (Mezger (a), (b) 1989)

Es importante tener en cuenta la gran variabilidad de las condiciones ambientales que experimenta el medio bucal. El consumo de bebidas muy ácidas y el uso de pastas dentífricas alcalinas aumentan este rango desde ph 2 a ph 11.

Es posible que un material sea extremadamente estable en situaciones de ph medio pero que se disuelva rápidamente en condiciones de extrema alcalinidad o acidez. (Bergman 1986) Además que están sometidos a un esfuerzo mecánico, el cual puede ser de gran magnitud en presencia de bruxismo. (Bergman 1986)

2.4.3. CLASIFICACIÓN DE LA CORROSIÓN:

- **CORROSIÓN QUÍMICA.**

En la corrosión química hay una combinación directa de elementos metálicos y no metálicos que produce un compuesto químico, mediante procesos como las reacciones de oxidación, halogenación o sulfurización.

La oxidación de las partículas de la aleación en ciertas amalgamas dentales; contienen una fase eutéctica de plata-cobre; la oxidación limita la reactividad con el mercurio para afectar la amalgamación. (Phillips 1.991)

Rara vez la corrosión química ocurre de una manera aislada y casi siempre va acompañada de una corrosión electroquímica, que también se denomina corrosión electrolítica o corrosión húmeda, ya que es necesario que haya agua u otro fluido electrolítico. Si el proceso va a continuar se necesita una vía para el transporte de electrones (es decir, una corriente eléctrica). Este tipo general de corrosión es mucho más importante para las restauraciones dentales. (Anusavice 2004).

- **CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA.**

La celda electroquímica es el punto de partida para abordar la corrosión electroquímica, Fig. 2.4.1. Diagrama de una celdilla electrolítica (Phillips 1991), dicha celda se compone de tres elementos esenciales: un ánodo, un cátodo, y un electrolito. Se utiliza un aparato para medir el voltaje y la corriente entre los dos electrodos.

El ánodo es la superficie o parte de ésta donde se forman los iones positivos en un lado, es decir la superficie metálica que sufre la reacción de oxidación y se corroe, produciendo electrones libres.

La reacción \rightarrow (1) $M^{\circ} \rightarrow M^{+} + e^{-}$

El cátodo o en las partes catódicas debe ocurrir una reacción de reducción que consumirá los electrones libres producidos en el ánodo.

Hay numerosas posibilidades del ambiente en el electrolito. Por ejemplo, se pueden retirar iones metálicos de la solución y formarse átomos metálicos; es posible convertir iones hidrogeno en gas hidrogeno, o los iones de hidroxilo pueden formar:

- (2) $M^+ + e^- \rightarrow M^0$
- (3) $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$
- (4) $2H_2O + O_2 + 4e^- \rightarrow 4(OH)^-$

El electrolito le proporciona al cátodo los iones necesarios y transporta los productos corrosivos al ánodo. El circuito externo sirve como senda de conducción para transportar los electrones (la corriente eléctrica), del ánodo al cátodo.

Para que la corrosión electroquímica sea un proceso continuado, la producción de electrones por las reacciones de oxidación del ánodo debe estar totalmente equilibrada por el consumo de electrones en las reacciones de reducción del cátodo.

Las reacciones catódicas son la fuerza primaria que impulsa la corrosión química, esto es una consideración importante para determinar la magnitud de un proceso de corrosión y puede emplearse para reducir o eliminar la corrosión. (Anusavice 2004)

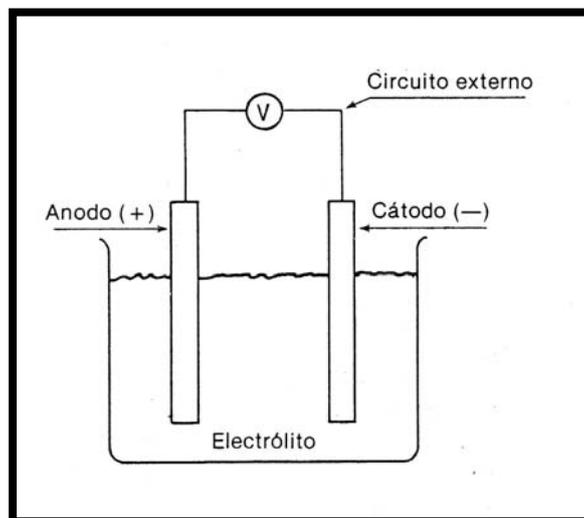


Figura 2.4.1. Diagrama de una celdilla electroquímica (Phillips 1991)

2.4.4. ESCALA ELECTROMOTRIZ.

En ésta serie electromotriz se ordenan los metales en orden descendente a su tendencia a la oxidación. Aquellos metales altamente electropositivos en la parte alta de la escala, son los más resistentes a fenómenos de la corrosión. El elemento de referencia tomado es el Hidrogeno y con él se establece el potencial de voltaje electrolítico.

Los metales en la parte inferior de la escala serán aquellos que ceden sus electrones fácilmente entrando en solución y, por consiguiente en desintegración. Fig. 2.4.2. (Guzmán 1990)

La base de cualquier estudio sobre la corrosión electroquímica de las aleaciones dentales son la series electrolices de los metales, que los clasifica según sus valores de potencial de electrodo en equilibrio y los ordena según su tendencia a disolverse en el agua. Se calcula el valor potencial (V) de cada elemento para un estado estándar, y consiste en el peso atómico (g) de los iones en 1000 ml de agua a 25°C.

Si se sumergen dos metales puros en un electrolito y se conectan por medio de un conductor eléctrico para formar una celda galvánica, el metal con menor potencial de electrodo se convierte en el ánodo y sufre una oxidación (sus iones pasan a formar una solución). En general la magnitud y dirección de la corriente depende básicamente de los potenciales de electrodo de los metales individuales. (Anusavice 2004)

SERIE ELECTROMOTRIZ DE LOS METALES		
Oro	Au ⁺	+ 1.50
Platino	Pt ⁺⁺	0.86
Paladio	Pd ⁺⁺	0.82
Mercurio	Hg ⁺⁺	0.80
Plata	Ag ⁺	0.80
Cobre	Cu ⁺	0.47
Bismuto	Bi ⁺⁺⁺	0.23
Antimonio	Sb ⁺⁺⁺	0.10
<hr/>		
HIDROGENO	H	0.0
<hr/>		
Plomo	Pb ⁺⁺	- 0.12
Estaño	Sn ⁺⁺	- 0.14
Níquel	Ni ⁺⁺	- 0.23
Cadmio	Cd ⁺⁺	- 0.40
Hierro	Fe ⁺⁺	- 0.44
Cromo	Cr ⁺⁺	- 0.56
Zinc	Zn ⁺⁺	- 0.76
<hr/>		
A más baja posición del metal en la serie → Más activo		
A más alta posición → Más inerte Más noble		

Figura 2.4.2. Escala Electromotriz (Guzmán 1990)

2.4.5. CORROSIÓN GALVÁNICA O ELECTRO GALVANISMO.

La presencia de restauraciones metálicas en el interior de la boca puede dar lugar a un fenómeno conocido como efecto galvánico o galvanismo, dicho fenómeno es consecuencia de una diferencia de potencial entre obturaciones de materiales diferentes, estas obturaciones en combinación con la saliva y los líquidos del fluido tisular que actúan como electrolitos forman una célula eléctrica. (Craig 1998)

Cuando dos obturaciones opuestas entran en contacto la célula eléctrica entra en cortocircuito, y si el flujo de corriente atraviesa la pulpa, el paciente experimenta dolor y la aleación más anódica puede corroerse.

El cobre y el zinc, sumergidos en un electrolito de sus sales cuando entre los dos electrodos se produzca el contacto eléctrico, fluirá una corriente. (Fig. 9)

Las reacciones pueden escribirse como

Reacción en el cátodo: $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{ electrones} \rightarrow \text{Cu}$

Reacción en el ánodo: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{ electrones}$

Esto es un ejemplo de una celda galvánica o de corrosión en la que el zinc se corroerá y el cobre se depositará en la barra del cátodo, formándose cobre puro. (Craig 1998)

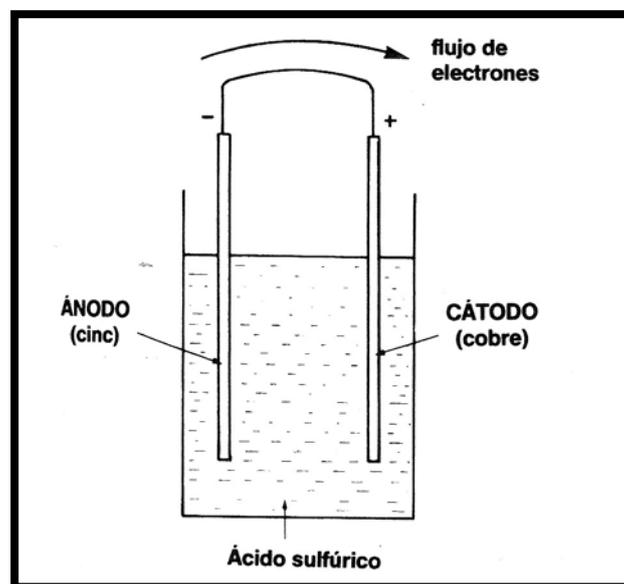


Fig. 9. Estructura de una celda galvánica (COMBE 1992)

Las corrientes galvánicas que se generan al entrar en contacto dos restauraciones metálicas dependen de la composición y superficie de las mismas. Una aleación de acero inoxidable genera una corriente de mayor intensidad que una aleación de oro o de cobalto-cromo, al entrar en contacto con una restauración de amalgama. Según va aumentando el tamaño del cátodo (aleación de oro), en relación con el ánodo (amalgama), la densidad de la corriente puede aumentar igualmente. Así mismo, cuanto mayor sea el cátodo, mayor será la corrosión del ánodo de menor tamaño. (Craig 1998)

2.4.6. FACTORES QUE ACTÚAN SOBRE LA CORROSIÓN.

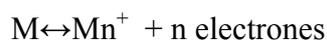
La naturaleza del electrolito: la saliva, su composición, los grados de concentración, variaciones en la cantidad, variaciones en la temperatura, variaciones del pH, aireación, bacterias, reacciones enzimáticas, medicamentos, alimentación y medio salivar. (Anemepre 1983)

Los Metales: la composición, condiciones de trabajo, tratamientos térmicos y mecánicos de las aleaciones para colar, heterogeneidad sobreañadida (soldadura), estado de la superficie, impurezas, adiciones, forma, exigencias mecánicas, abrasión.

En general todos los elementos susceptibles de añadir a la heterogeneidad del medio bucal favorecen la corrosión. El fenómeno de corrosión de las prótesis metálicas en boca se traduce por aparición de corrientes y difusión de iones metálicos en el medio. (Anemepre 1983)

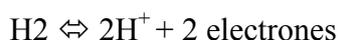
2.4.7. POTENCIAL DE ELECTRODO:

Considerando la reacción reversible:



La reacción de ida libera electrones y la de inversa los consume. Cuando los electrones son producidos, esto origina un potencial en el electrodo. Este potencial de electrodo es por consiguiente una medida de la extensión con la que la reacción arriba citada se beneficia de izquierda a derecha es decir indica la tendencia a la corrosión.

El potencial estándar de un electrodo es usualmente expresado con relación a la reacción:



A la cual se le da un valor cero. Algunos potenciales de electrodo estándar están en la tabla (tabla 10).

Dos cosas se pueden derivar de esta serie electroquímica estándar.

- Una gran diferencia en el potencial de electrodo entre dos metales indica una gran tendencia a que una reacción electroquímica ocurra.
- El metal que está mas bajo en la serie forma el ánodo. El ánodo es el metal que se corroe y pasa a la solución. Hay que notar que diferentes electrolitos pueden algunas veces cambiar la posición relativa de los metales en la tabla (tabla 10).

<i>Metal</i>	<i>Reaction</i>	<i>Electrode potential (volts)**</i>
Gold	$\text{Au}^+ + \text{electron} \rightarrow \text{Au}$	+ 1.50
Platinum	$\text{Pt}^{2+} + 2 \text{ electrons} \rightarrow \text{Pt}$	+ 0.86
Palladium	$\text{Pd}^{2+} + 2 \text{ electrons} \rightarrow \text{Pd}$	+ 0.82
Silver	$\text{Ag}^+ + \text{electron} \rightarrow \text{Ag}$	+ 0.80
Mercury	$\text{Hg}^{2+} + 2 \text{ electrons} \rightarrow \text{Hg}$	+ 0.80
Copper	$\text{Cu}^+ + \text{electron} \rightarrow \text{Cu}$	+ 0.47
Copper	$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{ electrons} \rightarrow \text{Cu}$	+ 0.34
Hydrogen	$2\text{H}^+ + 2 \text{ electrons} \rightarrow \text{H}_2$	0.00
Iron	$\text{Fe}^{3+} + 3 \text{ electrons} \rightarrow \text{Fe}$	- 0.045
Lead	$\text{Pb}^{2+} + 2 \text{ electrons} \rightarrow \text{Pb}$	- 0.12
Tin	$\text{Sn}^{2+} + 2 \text{ electrons} \rightarrow \text{Sn}$	- 0.14
Iron	$\text{Fe}^{2+} + 2 \text{ electrons} \rightarrow \text{Fe}$	- 0.44
Chromium	$\text{Cr}^{2+} + 2 \text{ electrons} \rightarrow \text{Cr}$	- 0.56
Zinc	$\text{Zn}^{2+} + 2 \text{ electrons} \rightarrow \text{Zn}$	- 0.76
Aluminium	$\text{Al}^{3+} + 3 \text{ electrons} \rightarrow \text{Al}$	- 1.70
Sodium	$\text{Na}^+ + \text{electron} \rightarrow \text{Na}$	- 2.71
Calcium	$\text{Ca}^{2+} + 2 \text{ electrons} \rightarrow \text{Ca}$	- 2.90
Potassium	$\text{K}^+ + \text{electron} \rightarrow \text{K}$	- 2.92

Tabla 10. Potencial de electrodo de algunos metales.

*.Medidas realizadas a 25°C en una solución molar del metal.

**.. Algunas veces el signo - es usado. Ej. El potencial de electrodo del oro es -1.50 voltios. Los signos usados aquí son los recomendados por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada. (Combe 1992)

2.4.8. POLARIZACION.

Es un fenómeno que combina tres factores como mínimo, y del que depende la extensión con la que se da la corrosión en un tiempo dado.

La polarización por activación resulta de la diferencia de potencial necesaria para permitir a las reacciones de electrodo proseguir hasta una tasa determinada o finita. (Combe 1992)

Puede darse una polarización por concentración, debido a la acumulación de productos de reacción. Por ejemplo, alrededor de un ánodo de Cinc puede existir una concentración de iones de Cinc que reducirán la corriente hasta que se difundan fuera del ánodo. (Combe 1992)

La polarización debida a la formación de una película en la superficie del electrodo puede reducir la velocidad de una reacción electroquímica. Ésta película puede estar compuesta por gases absorbidos u óxidos metálicos. (Combe 1992)

- **POLARIZACION ANÓDICA Y CATÓDICA:**

Curvas de éste tipo se obtienen al medir el potencial de cada electrodo para una corriente controlada dada. A medida que la corriente de las pilas aumenta, el potencial de electrodo aparente del ánodo crece y el del cátodo disminuye.

La corriente en el punto donde las curvas se entrecruzan I_c se denomina corriente de corrosión y es una medida de la corriente máxima de la pila. (Fig. 10) Idealmente, para reducir la corrosión es importante aumentar la polarización de ambos electrodos para disminuir el valor de I_c , esto puede conseguirse con metales en Pasividad. (Combe 1992)

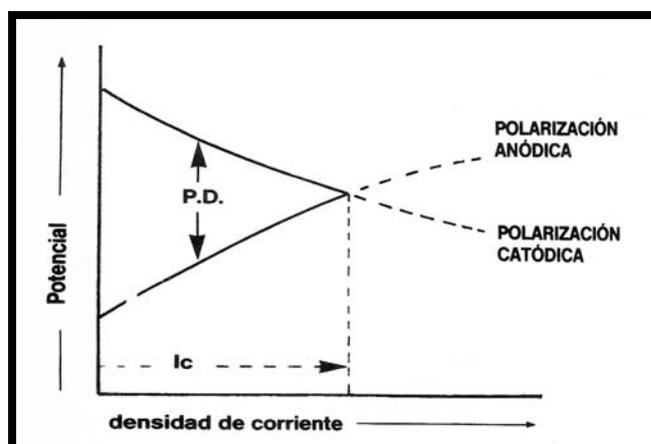


Fig. 10. Curvas de polarización de una pila de corrosión. P.D. señala la diferencia de potencial entre el ánodo y el cátodo. I_c Es la densidad de corriente máxima. . (Combe 1992)

- **PASIVIDAD:**

Para un metal capaz de formar un óxido que sea estable en presencia de un electrolito, se obtiene una curva como la de la Fig. 11. En el punto X existe una discontinuidad en la curva y el potencial aumenta súbitamente desde X hasta Y. El metal se dice que está en pasividad o que se hace pasivo, en los potenciales por encima de X, cuando está cubierto por una película de óxido. (Combe 1992)

2.4.9. MEDIDAS POTENCIOSTÁTICAS.

Para obtener datos experimentales en pasividad se usan técnicas potencioestáticas que puedan proporcionar datos sobre el comportamiento del metal en la región de discontinuidad X...Y. (Fig.11) En vez de medir el potencial para una corriente controlada, el potencial se controla y se mide la corriente necesaria para mantener un potencial dado. Para un metal pasivo, se obtiene una curva como la de la Fig. 12. El punto F es el potencial de Flade (el potencial al que se obtiene la mínima densidad de corriente) (Combe 1992)

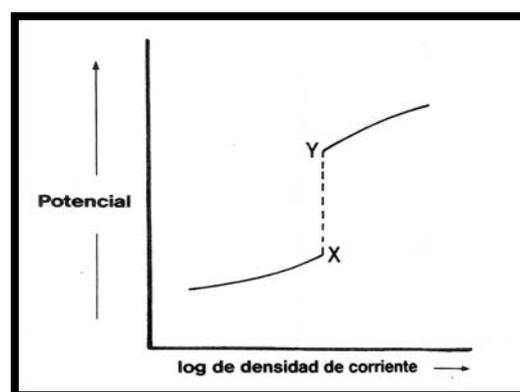


Fig. Num. 11. Curva de polarización anódica de un metal. La pasividad se da a potenciales entre X e Y (Combe 1992)

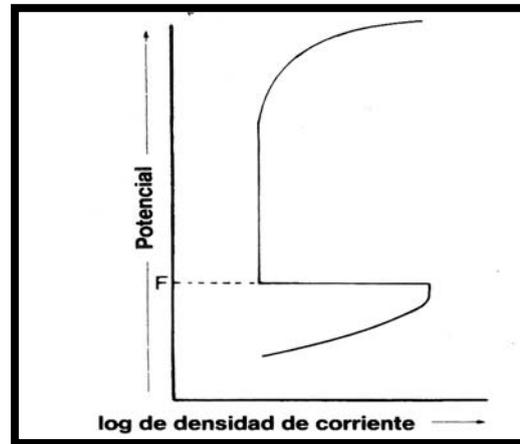


Fig. Num. 12. Curva típica de una medición potenciostática. (Combe 1992)

Metales como el titanio y el cromo son fácilmente pasivizados. Es decir, tienen un bajo potencial de Flade. De igual manera, las aleaciones que contienen cromo, como el acero inoxidable pueden formar capas pasivas.

El establecimiento de la pasividad depende de la naturaleza del electrolito tanto como de la composición del metal o la aleación.

Por ejemplo, en presencia de iones de cloruro la pasividad es más difícil de obtener. Las características de corrosión de las aleaciones dentales se valoran, normalmente en soluciones salinas. Fig. 13. (Combe 1992)

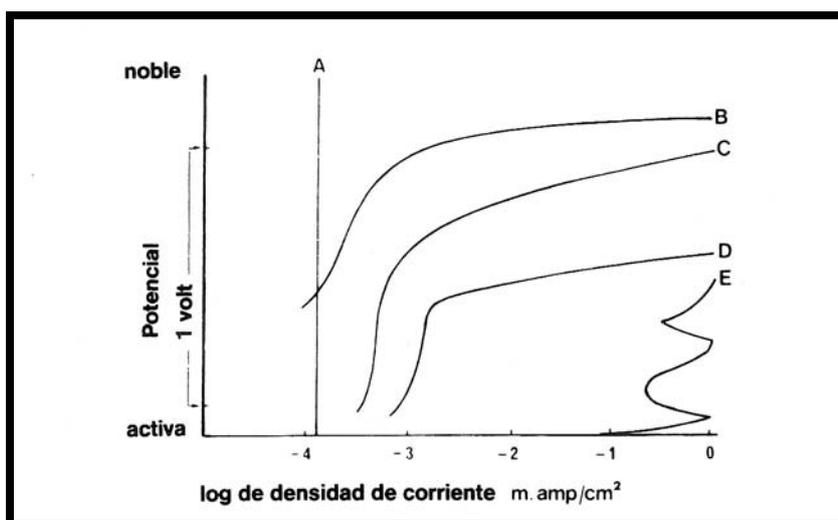


Fig. 13. Curvas de polarización anódica potenciostáticamente determinadas de aleaciones en solución salina. A. aleación de titanio; B. incrustación dental aleación de oro; C. aleación de cromo-cobalto; D. acero inoxidable, E. amalgama dental. (Combe 1992)

- **CORROSIÓN POR TENSION.**

Un metal que ha sido tensionado a través del trabajo en frío se vuelve más reactivo en el lugar de máxima tensión. Si un metal tensionado y otro no tensionado están en contacto con un electrolito, el primero se convertirá en el ánodo de una pila galvánica y se corroerá. (Combe 1992)

- **ELECTRO DEPOSICIÓN.**

Es el procedimiento basado en la electrolisis y mediante el cual se deposita una finísima capa de metal sobre una pieza.

Electrolisis se define como la descomposición de una sustancia por medio de la corriente eléctrica. Cuando a la disolución de un electrolito se le aplica una corriente eléctrica continua, se establece una migración iónica entre el ánodo que atrae los iones negativos y el cátodo que lo hace con los positivos (Océano Uno 1990).

De acuerdo con la primera ley de electrolisis de Faraday, en una pila electrolítica la cantidad de descomposición química es proporcional a la cantidad de electricidad que pasa.

En electro deposición, o electro plateado, un material que va a ser revestido se convierte en el cátodo de una pila electrolítica. Fig. Num. 7.

El ánodo está compuesto por el metal que se depositará en la superficie del cátodo. El electrolito contiene cationes del metal que se depositará.

Cuando la corriente pasa a través de ésta pila, el ánodo se disuelve suministrando cationes, que se transportan a través del electrolito hasta el cátodo.

El electro pulido es el procedimiento inverso, un metal puede pulirse si se convierte en el ánodo de una pila electrolítica. (Combe 1992)

Ley de Faraday:

P: masa del ánodo disuelta

M: masa atómica del metal

n: valencia

I: intensidad de la corriente en amperios.

$$P = \frac{M \cdot I \cdot t}{n \cdot 96500}$$

2.5.0. CLASIFICACIÓN DE LOS METALES Y ALEACIONES SEGÚN SU RESISTENCIA A LA CORROSIÓN:

- **INTRODUCCIÓN.**

Según la asociación dental americana (ADA, 1984) divide las aleaciones en nobles (de base en oro y base paladio) y no nobles. La ADA argumenta que la denominación de seminoble no tiene sentido en odontología ya que no existe ninguna definición que delimite este termino. Sin embargo es frecuente encontrar el término “seminoble” en la literatura científica para referirse a las aleaciones que contienen metales nobles, en baja proporción, mezclados con metales no nobles. El término noble hace referencia a los metales con una marcada resistencia a la oxidación y a las reacciones químicas. El término no noble se refiere a aquellos elementos metálicos que son químicamente reactivos con su entorno (Phillips 1991).

La corrosión implica un ataque sobre un metal causado por una reacción química o electroquímica, con la consiguiente liberación de iones metálicos, y por lo tanto el hecho de que ocurra o no la corrosión de un metal depende de su estabilidad termodinámica (Bergman 1986)

- **TENDENCIA A LA CORROSIÓN DE UN METAL.**

La tendencia a la corrosión de un metal puede valorarse por su potencial de electrodo y su ubicación en la serie electromotriz tal y como ya hemos visto en capítulos anteriores. Ver tabla 10 (potencial de electrodo) y F 8 (serie electromotriz).

Existen otros factores que afectan a la corrosión de metales y aleaciones, son la tensión y la rugosidad superficial. La tensión por flexión, excesiva o continuada, acelera la tasa de corrosión y lleva al fracaso por la aparición de grietas. En los agujeros de las superficies rugosas se crean células de corrosión de tamaño reducido en las que el material que está en el fondo del agujero actúa como ánodo y el que está más superficialmente actúa como cátodo. Este mecanismo denominado celda de concentración de corrosión se produce por los residuos que tienden a rellenar los agujeros reduciendo la concentración de oxígeno en el fondo comparada con la de la superficie. El pulido de los materiales de las aleaciones utilizadas en la boca es fundamental para eliminar las irregularidades de la superficie con el objetivo de reducir la corrosión por este mecanismo (Bergman 1.986)

2.5.0.1. CORROSIÓN DE LOS DIFERENTES TIPOS DE ALEACIONES.

2.5.0.1.1. CORROSIÓN DE LAS ALEACIONES NOBLES INTRODUCCIÓN.

Muy pocos metales, de hecho únicamente el oro y el platino puros son estables bajo casi todas las condiciones. Esto implica que prácticamente todos los metales usados para restauración dental pueden experimentar corrosión, al menos en algún grado. Por ello, una resistencia suficiente a la corrosión por parte de las restauraciones metálicas en las condiciones orales es un requisito indispensable para su utilización. La falta de resistencia a la corrosión puede conducir a la decoloración, a la rugosidad en la superficie, así como a una influencia negativa sobre las propiedades mecánicas del material. Además, los productos de corrosión pueden afectar al sistema biológico. Por ello, la Federación Dental

Internacional (FDI) y la International Organization for Standardization (ISO) han adoptado unas normas de evaluación biológica de los materiales dentales (Stanford 1986).

- **CORROSIÓN DE LAS ALEACIONES NOBLES DE BASE ORO.**

Las aleaciones nobles de base oro son las que poseen una historia de uso más prolongada en odontología y representan el patrón con el que las demás son habitualmente comparadas. Se usan para la fabricación de incrustaciones, coronas, prótesis parciales fijas, barras y conectores y restauraciones de metal-cerámica. Los componentes mayoritarios de estas aleaciones son el oro, la plata y el cobre en las aleaciones para restauraciones de metal o de metal-resina, y el oro, el platino y el paladio en las aleaciones para metal-cerámica. Los componentes minoritarios son el paladio, el platino, el zinc, el indio, el iridio, el renio y el germanio en las aleaciones destinadas a las restauraciones de metal o de metal-resina, y el rodio, la plata, el indio, el estaño, el hierro, el iridio, el renio y el cobre en las aleaciones destinadas a las restauraciones de metal-cerámica. Estas aleaciones se dividen clásicamente en aleaciones de alto y bajo contenido en oro y su resistencia a la corrosión es debida a la gran estabilidad termodinámica del oro, el cual aporta además una facilidad para el colado, una buena ductilidad y el distintivo color amarillo dorado. En las aleaciones con bajo contenido en oro el paladio parece ser especialmente importante para controlar la corrosión (Sturdevant y cols 1987).

La plata reduce la densidad, blanquea la aleación y contrarresta el color rojo del cobre. En las restauraciones de metal-cerámica, la plata puede colorear la porcelana. El cobre refuerza las aleaciones de base oro. Tanto el paladio como el platino aumentan la temperatura de colado, la resistencia mecánica y la resistencia frente a la corrosión. El paladio disminuye el coste y mejora la rigidez y la resistencia a la flexión de las restauraciones de metal-cerámica. El zinc aumenta la facilidad de colado y forma compuestos intermetálicos que endurecen la aleación. El hierro mejora las propiedades mecánicas y, en las restauraciones de metal-cerámica, aumenta la resistencia a la flexión y la fuerza de unión a la porcelana. El estaño actúa como elemento amalgamante en las aleaciones para metal-cerámica y como agente endurecedor en las aleaciones de oro-

paladio. El iridio es un refinador de grano en las aleaciones de base oro para las restauraciones de metal cerámica. El indio sirve como agente de unión en las aleaciones para metal-cerámica (Lucas y Lemons 1992; Morris y cols., 1992).

- **CORROSIÓN DE LAS ALEACIONES NOBLES DE BASE PALADIO.**

Las aleaciones nobles de base paladio se han ido desarrollando en los últimos años como una forma para reducir el coste (Böning y Walter, 1990), a la vez que se aprovecha sus ventajosas propiedades físicas y mecánicas, puesto que el paladio aumenta la resistencia mecánica, la rigidez y la resistencia a la flexión. Estas aleaciones se usan primordialmente para la fabricación de restauraciones de metal-cerámica, aunque existe una variedad de aleaciones de tipo IV, extraduras, que pueden ser usadas para confeccionar incrustaciones, coronas, prótesis parciales fijas y prótesis parciales removibles. Los componentes mayoritarios de estas aleaciones son el paladio, la plata, el cobre y el oro en las aleaciones para las restauraciones de metal o de metal-resina, y el paladio, la plata, el oro, el cobre y el cobalto en las aleaciones para metal-cerámica. Los componentes minoritarios son el cinc, el indio y el iridio en las aleaciones para las restauraciones de metal o de metal-resina, y el oro, el platino, el indio, el estaño, el galio, el rutenio y el renio en las aleaciones para metal-cerámica. La plata aumenta el coeficiente de expansión térmica, pero disminuye la resistencia a la corrosión, puesto que las aleaciones de alto contenido en paladio muestran un comportamiento superior en este sentido que las aleaciones de paladio-plata (Mezger, Vrijhoef y Greener 1989 a, b).

El indio y el estaño se añaden para mejorar la unión con la porcelana. El galio contribuye a crear una micro estructura homogénea. El rutenio se usa principalmente como un refinador. Las aleaciones de base paladio absorben pequeñas cantidades de carbono que aumentan la fragilidad de la aleación; además, se pueden producir porosidades por culpa del monóxido de carbono una vez la aleación se ha enfriado. Por ello, las aleaciones de base paladio son un poco más difíciles de colar (Morris y cols.1992).

A pesar de que las aleaciones nobles son consideradas como de alta resistencia a la corrosión, los estudios de corrosión electroquímica demuestran que, aunque en pequeña

magnitud, liberan iones metálicos en el medio que las rodea (Lucas y Lemons, 1992). Se ha evidenciado la disolución de cobre y cinc y pequeñas cantidades de plata, oro y platino a partir de aleaciones de base oro (Wright, Gallant y Spangberg 1982; Pourbaix 1984; Moberg, 1985 b), y la disolución de plata a partir de las aleaciones de paladio-plata. De hecho, parece que las aleaciones de alto contenido en paladio son más resistentes a la corrosión que las aleaciones de paladio-plata (Mezger, Vrijhofe y Greener 1989 a, b). Las aleaciones de bajo contenido en plata oro son menos resistentes a la corrosión que las de alto contenido en oro (Mezger, Stols.Vrijhofe y Greener, 1989). También ha sido demostrado que las aleaciones binarias de paladio-cobre (con un 15% en peso de Cu) y las aleaciones binarias de paladio-cobalto (con un 19% en peso de Co) liberan en un principio cobre y cobalto, respectivamente, dejando una superficie altamente enriquecida en paladio, muy resistente a la corrosión (Goehlich y Marek 1990). Por lo tanto, los mecanismos de resistencia frente a la corrosión pueden ser bastante complejos. Además, la habilidad de estas aleaciones para formar estructuras multifásicas que dependen del procesado en el laboratorio puede contribuir significativamente a la cantidad de iones metálicos liberados en el medio (Carso, German y simmons 1985)

2.5.0.1.2. CORROSION DE LAS ALEACIONES NO NOBLES INTRODUCCION.

Las aleaciones no nobles fueron inicialmente introducidas en la odontología para la fabricación de prótesis parciales removibles, al principio de los años 30. Posteriormente se han ido utilizando para la prótesis fija a causa del aumento del precio del oro. Las más utilizadas son las de cromo-cobalto y las de cromo-níquel, aunque se han desarrollado otros tipos como las de base cobre y las de base titanio.

- **CORROSIÓN DE LAS ALEACIONES DE CROMO COBALTO.**

Las aleaciones de cromo-cobalto se usan primordialmente para la fabricación de prótesis parciales removibles, aunque algunas casas comerciales han desarrollado aleaciones de

cromo-cobalto para restauraciones de metal-cerámica. Los componentes mayoritarios son el cobalto, el cromo, el tungsteno y el molibdeno en las aleaciones para metal-cerámica, y el cobalto, el cromo y el níquel en las aleaciones para prótesis parcial removible. Los componentes minoritarios son el cobre, el silicio, el galio, el aluminio, el níquel, el tántalo y el rutenio en las aleaciones para metal-cerámica, y el molibdeno, el tántalo, el manganeso, el galio, el silicio, el carbono y el tungsteno en las aleaciones para prótesis parcial removible. El cobalto aporta resistencia, dureza y resistencia a la corrosión. El cromo aporta dureza y resiliencia y aumenta la resistencia a la corrosión, si su contenido alcanza un mínimo de 16% en peso. El níquel aumenta la ductilidad y baja la temperatura de fusión y la dureza. El contenido en carbono es crítico: es sólo ligeramente soluble en la solución sólida de cromo-cobalto y se halla presente en forma de carburos dispersos de cromo, cobalto o molibdeno, aumentando la dureza y la resistencia de la aleación. El manganeso es un desoxidante. El tungsteno ayuda a reducir la formación de zonas desprovistas de cromo (Morris y cols1992).

- **CORROSION DE LAS ALEACIONES DE CROMO-NIQUEL.**

Las aleaciones de cromo-níquel se usan fundamentalmente para la confección de prótesis parciales removibles y restauraciones de metal-cerámica. Los componentes mayoritarios son el níquel y el cromo y los componentes minoritarios son el molibdeno, el hierro, el silicio, el manganeso, el berilio, el boro, el aluminio, el itrio y el estaño en las aleaciones para metal-cerámica, y el molibdeno, el hierro, el silicio, el manganeso, el berilio, el boro, el aluminio, el carbono, el cobalto, el galio y el estaño en las aleaciones para prótesis parcial removible. El níquel permite que la aleación sea más blanda y baja la temperatura de fusión. Un contenido en cromo entre el 16 y el 27% proporciona una buena resistencia a la corrosión. El aluminio aumenta la resistencia y la dureza. El carbono se añade para aumentar la resistencia, aunque también aumenta la fragilidad. El berilio disminuye la temperatura de fusión y mejora la capacidad de colado pero disminuye la resistencia a la corrosión. El boro también disminuye la temperatura de fusión, con lo cual la superficie del colado es más suave y requiere menos pulido. El titanio y el manganeso aumentan la

resistencia a la corrosión y actúan como agentes de unión. El hierro aumenta la resistencia. El cobalto aumenta la dureza. El cobre y el molibdeno aumentan la resistencia a la corrosión. El galio aumenta la capacidad de colado. El itrio ayuda en la adherencia de las capas de óxido. El estaño aumenta la resistencia y la dureza (Morris y cols 1992).

La resistencia a la corrosión de las aleaciones de cromo-níquel y de cromo-cobalto depende de la formación de una fina capa de compuestos metálicos que se forma en la superficie del metal como consecuencia de una corrosión inicial y que actúa como una protección. Este fenómeno recibe el nombre de "pasivación" y da una imagen característica en las curvas de liberación de iones, en forma de una liberación inicial que se aplanan después de un intervalo de tiempo (Geis-Gerstorfer, Sauer y Passler 1991).

La presencia de una película de compuestos biológicos sobre la superficie metálica aumenta el efecto de barrera (Bergman, 1986; Mezger y cols 1989). Si esta capa sufre una disrupción, la aleación debe volver a pasivarse para quedar de nuevo protegida. Por lo tanto, la estabilidad y la habilidad de la capa de pasivación para volverse a formar son unas consideraciones importantes a la hora de determinar las propiedades corrosivas de estas aleaciones.

- **CORROSION DE LAS ALEACIONES DE BASE COBRE.**

Las aleaciones de base cobre contienen unas concentraciones de cobre que alcanzan hasta el 87%, con aportaciones de aluminio, zinc, níquel, cobalto y manganeso. Básicamente se componen de latones (aleaciones de cobre y zinc) y de bronces (aleaciones de cobre y aluminio). Los estudios realizados in Vitro e in vivo demuestran claramente que estas aleaciones presentan una gran capacidad de corrosión (Johansson, Lemons Y Hao, 1989). La superficie de estas restauraciones muestra unas alteraciones notables y los análisis histológicos de la encía en contacto con las mismas revelan una inflamación crónica, con un infiltrado linfocítico en la submucosa de la encía y elevados niveles de cobre (Lucas Y Lemos 1992).

- **CORROSION DE LAS ALEACIONES DE BASE TITANIO.**

Las aleaciones de base titanio son usadas básicamente para los implantes dentales, pero están evolucionando para su aplicación en prótesis fija y removible. El titanio es uno de los materiales más resistentes a la corrosión de todos los que se usan para aplicación biomédica. El óxido que se forma sobre el titanio proporciona una resistencia a la corrosión bajo condiciones estáticas. Sin embargo, la capa de óxido no es suficientemente estable para prevenir la excoiación bajo condiciones de carga, por lo que, en estas situaciones, el óxido puede ser eliminado, dando lugar a una liberación de iones metálicos. Esta característica puede representar una limitación a algunas aplicaciones del titanio (Lucas Y Lemons 1992).

2.5.0.1.3. CONSECUENCIAS DE LA CORROSIÓN ELECTROQUIMICA Y LIBERACION DE IONES METALICOS EN EL ORGANISMO.

Los estudios que miden la biocompatibilidad de los metales puros y de las aleaciones metálicas en función del comportamiento de cultivos de fibroblastos enfrentados a los mismos muestran que, entre los metales puros, los menos citotóxicos son el oro, el paladio y el titanio; les sigue la plata y después el níquel; finalmente el cobre es el más citotóxico de todos (Craig y Hanks, 1990). Las aleaciones de fase única con un contenido moderadamente alto de cobre sin una alta concentración de paladio y oro tienen una alta cito toxicidad debido a la liberación de cobre. Una alta concentración de paladio es más eficaz para mantener la biocompatibilidad de las aleaciones que contienen cobre que el oro. Las aleaciones multifasicas también muestran una alta cito toxicidad aunque tengan un alto contenido en oro y plata lo que se interpreta como que el hecho de ser multifásica reduce la resistencia a la corrosión. Las aleaciones de fase única con unas composiciones típicas para ser usadas en metal-cerámica (con un alto contenido en paladio) muestran una buena biocompatibilidad, al igual que las aleaciones no nobles que forman una capa adherente de óxido sobre su superficie (Craig y Hanks, 1990). Todas las aleaciones son más biocompatibles una vez pulidas que sin pulir, probablemente a causa de que el pulido

disminuye la superficie de contacto con el medio y disminuye la disolución de elementos metálicos (Craig y Hanks, 1988).

De todos los componentes de las aleaciones que se han ido mencionando, al menos cinco han sido clasificados como alérgenos (cobalto, cromo, níquel, oro y paladio) (Hensten-Pettersen, 1992), dos son potencialmente tóxicos (berilio y cadmio) y cuatro poseen un potencial carcinogénico (berilio, cadmio, cromo y níquel) (Munksgaard, 1992).

El cromo es uno de los elementos menos tóxicos, pero las sales de cromo son sensibilizantes cutáneas (Munksgaard 1992). Y existe entre un 1,5% y un 2% de personas reactivas al test cutáneo, aunque es rara la alergia al cromo por contacto oral (Anemepre 1983)

En cuanto a la sensibilidad del níquel esta se presenta en el 9 % de los pacientes, el níquel se absorbe con poca eficacia (3-6%), no es tóxico a no ser por vía respiratoria y tiene escasa toxicidad por vía oral (Linder 1.988). El efecto carcinogénico del níquel ha sido evidenciado tanto en animales como en humanos y se presenta mayoritariamente en el pulmón y el riñón, sin embargo, ningún autor ha detectado relación entre la carcinogenicidad en humanos y el hecho de portar una restauración dental en cromo-níquel (Newman 1.986). El níquel es un conocido y potente sensibilizante cutáneo, sin embargo existe una controversia en relación al hecho de que una reacción de sensibilidad pueda ser inducida por una restauración dental en cromo níquel (Burrows 1.986). En la mucosa oral se requiere una concentración entre 5 y 12 veces mayor del alérgeno que en la piel, para provocar reacciones microscópicas a nivel de la mucosa (Magnusson. B. 1.982).

En cuanto a la absorción por vía digestiva del berilio se ha demostrado que es mínima. Las sales solubles de berilio producen irritación directa de la piel y las mucosas, no existen casos documentados de toxicidad de berilio por restauraciones dentales. El berilio debe ser controlado totalmente en el laboratorio dental, la inhalación de sus vapores es altamente tóxica y puede producir irritaciones a nivel de la mucosa nasal, traqueal, y bronquial, así como también puede producir la neumonitis química, enfermedad en la que el paciente se recupera en un periodo entre una semana y 6 meses, pero que puede

llegar a ser fatal produciendo la muerte. Esta neumonitis puede llegar a convertirse en crónica (Moffa 1.973).

El cadmio tiene una elevada toxicidad, la ingestión de cantidades tan pequeñas como 10 miligramos causa la aparición de síntomas como náuseas, diarrea, dolor abdominal, vomito, insuficiencia renal y daño hepático. El manganeso es muy benigno cuando se administra por vía oral y pueden darse grandes dosis sin que aparezcan efectos nocivos considerables. El plomo tiene una elevada toxicidad. El cobre cuando penetra en el organismo por vía oral es relativamente poco tóxico. Respecto a la cito toxicidad del aluminio, se ha demostrado que tiene baja toxicidad por su baja absorción intestinal. (Quer- brossa 1.983)

El cinc es el menos tóxico de los oligoelementos, y no se han descrito efectos tóxicos del catión. La cantidad de hierro absorbida en la mucosa intestinal está perfectamente regulada por las propias demandas orgánicas. Las necesidades diarias de molibdeno son de 2.5 mg. En el plasma hay cantidades relativamente altas de silicio (500 microgramos por decilitro) y el silicio por vía oral se absorbe con poca eficacia. (1-4%) La administración oral de estaño inorgánico es relativamente tóxica, lo que es debido a la reducida absorción intestinal y a la facilidad de eliminación del organismo. (Linder 1988)

Los metales potencialmente lesivos pueden ser una amenaza para los técnicos de laboratorio dental puesto que pueden estar expuestos a ellos en forma de polvo y vapores durante el colado y el fresado. En cambio, parece que representan un riesgo pequeño para los pacientes (Munksgaard, 1992).

2.5. CEPILLADO DENTAL, DENTRIFICO Y SALIVA.

- **INTRODUCCIÓN.**

La filosofía odontológica basada en la prevención más que en la reparación y el reemplazo ha sido uno de los avances más significativos en la historia de la odontología.

Aunque se cree que las causas de la caries y la enfermedad periodontal son multifactoriales, se acepta que la causa principal de ambas enfermedades es la placa dental. Estas enfermedades debidas a la placa son en su mayor parte prevenibles por medio de la eliminación de la colonización de microorganismos en la placa dental, esto puede lograrse mediante la prevención que incluye la eliminación integral diaria de la placa. El cepillo de dientes es uno de los elementos más importantes en el control de la placa bacteriana. (Mc Donald 1.990)

Debe entenderse que el cepillo debe complementarse con otros elementos para completar la acción del cepillado, un cepillado dental habitual es fundamental para mantener una buena salud dental, el cepillado con pasta es el procedimiento de higiene oral mas común en los países desarrollados; sin embargo el cepillado habitual con pasta también ha sido considerado como un factor etiológico en la recesión gingival, en el desgaste dental y también es el gran responsable de la abrasiones cervicales. (Dyer 2.000)

Por esto es necesario conocer la capacidad abrasiva de los diferentes tipos de cepillos, los diferentes métodos de cepillado y la gran variedad de pastas dentales que encontramos hoy en día.

2.5.1. HISTORIA DEL CEPILLADO DENTAL.

El cepillado dental ha sido utilizado por siglos con el propósito de retirar restos alimenticios depositados sobre las superficies dentarias.

En el mundo islámico se utilizaba una rama de árbol de la salvadora pérsica conocido como “siwak”, cuya madera contiene bicarbonato de sodio y ácido tánico. (Barrios G. 1.989)

En la antigua Grecia se utilizaban elementos de limpieza como la piedra pómez, el talco, el alabastro, el polvo de coral y el óxido de hierro, se recomendaba fregar las encías y dientes con los dedos desnudos.

El pueblo romano utilizaba gran cantidad de sustancias para preparar el dentifricium: huesos, cáscaras de huevo, conchas de ostras, que se quemaban y se mezclaban con miel, y luego eran reducidas a un polvo fino. También utilizaban el nitrum: carbonato de potasio que se quemaba y se frotaba sobre los dientes. (Barrios 1.989)

El cepillo de dientes tal como lo conocemos hoy, con las cerdas perpendiculares al mango fue inventado por los chinos en 1.490.

La cultura japonesa desarrolló las artes médicas en el siglo VI, estas fueron introducidas así como los cepillos de dientes por los sacerdotes budistas quienes estaban obligados a cepillarse los dientes y a rasparse su lengua cada mañana antes de la oración. (Ring 1.985)

2.5.2. MÉTODOS DEL CEPILLADO DENTAL.

En la literatura se ha descrito una diversidad de métodos o técnicas de cepillado dental, estos métodos pueden ser clasificados en diferentes categorías con respecto a las pautas del movimiento que el cepillado ejecuta:

1. Rotación: “ movimiento rotatorio”, “Stillman modificado”
2. Vibratorio: “Stillman”, “Charters”, “Bass”.
3. Circular : “Fones”
4. Vertical : “Leonard”
5. Horizontal : “Fregado”

Se ha llevado a cabo una cantidad de estudios con el fin de comparar el efecto limpiante logrado por el cepillado con alguna de las técnicas presentadas. Hasta ahora ningún método demostró ser claramente superior a las demás. (Lindhe 1985).

Más importante que la elección de un cierto método de cepillado dental es la creación de hábitos de cuidados hogareños y la voluntad y capacidad de cada persona de limpiarse apropiadamente los dientes. (Lindhe 1985).

Los métodos de “Bass” y de “Charters” y la “técnica modificada de Stillman” son probablemente los más comúnmente recomendados actualmente.

En la técnica de Bass (1954) a un cepillo multipenacho, blando, se lo aplica en un ángulo de 45° respecto del eje longitudinal de los dientes. Y se lo presiona en sentido apical contra el margen gingival, se mueve el cepillo en una dirección antero posterior con acciones cortas y con un movimiento de vibración. Este método bien utilizado es eficaz para la remoción de los depósitos blandos sub. y supragingivales. (Lindhe 1985)

En la técnica de Charters (1948) se ubica la cabeza del cepillo contra los dientes en un ángulo aproximadamente de 45° con respecto al plano oclusal. Las cerdas están dirigidas hacia oclusal/incisal y se moverá el cepillo ida y vuelta en un movimiento rotatorio. Este método es particularmente eficaz en los casos de recesión de las papilas

interdentales, es decir, cuando estos espacios están accesibles a la penetración de las cerdas. (Lindhe 1985)

En la Técnica modificada de Stillman se utiliza cepillos de dos o tres hileras de cerdas, medianas o duras. Se colocan las cerdas mirando hacia apical contra la encía adherida, se presiona ligeramente buscando una angulación de 45°, se hace una presión moderada, de modo que se aprecie una isquemia en el tejido gingival y luego se hacen pequeños movimientos hacia adelante y hacia atrás, desplazando el cepillo en sentido coronal a lo largo de la encía adherida, barriendo el margen gingival y la superficie cervical del diente. Se van haciendo movimientos superpuestos hasta limpiar todas las zonas de la boca. El procedimiento se repite por vestibular y lingual. Luego se cepillan las superficies oclusales. Con esta técnica prácticamente se utiliza la parte lateral de la cerda y no la punta. Este método está indicado en pacientes con retracción gingival progresiva y con exposición de la superficie radicular. Con el propósito de detener la atrofia gingival. (Barrios 1.989)

2.5.3. FRECUENCIA DEL CEPILLADO DENTAL.

Generalmente se aconseja hacer un cepillado prolijo al menos una vez al día, sin embargo, lo ideal es hacerlo varias veces al día, con propósitos cosméticos y de prevención de halitosis. (Barrios 1.989)

Además se ha observado que el paciente se cepilla con mejor disciplina varias veces al día que una sola vez por un tiempo prolongado. (Barrios 1.989)

Algunos autores creen que la placa bacteriana demora un tiempo en organizarse para ser patógena y que realmente un cepillado totalmente efectivo cada 48 horas sería suficiente. (Barrios 1.989)

Se ha demostrado que 36 meses después de la compra del cepillo eléctrico el 62% de las personas lo usaban diariamente, el nivel de conformidad era elevado y no tenía relación con ningún factor social de la población estudiada. (Robinson 2005)

2.5.4. CEPILLOS DENTALES.

- **INTRODUCCIÓN.**

Los cepillos dentales han evolucionado a lo largo de la historia desde los antiguos palos para masticar de los egipcios hasta los sofisticados cepillos eléctricos actuales.

Los egipcios usaban pequeñas ramas con puntas desgastadas para limpiar sus dientes llamados palos o varas para masticar en el año 3.000 A.c.

En 1498 los chinos inventaron el cepillo dental de cerdas, hechos con cerdas de jabalí siberiano fijado a un mango de bambú o de hueso. Posteriormente se introdujo en Europa reemplazando las cerdas por crin de caballo en el año 1.600.

En el siglo XIX las compañías comienzan a producir cepillos manuales a gran escala, en el año 1.938 con la introducción de las cerdas de nylon los cepillos dentales se popularizan, en 1939 se desarrolla el primer cepillo dental eléctrico en suiza, en 1987 es presentado el primer cepillo dental eléctrico para uso domestico de acción rotatoria. (Travers 1994)

2.5.4.1. TIPOS DE CEPILLO DENTAL.

El instrumento universalmente aceptado para la eliminación mecánica de la placa dental es el cepillo dental. Las partes de un cepillo dental incluyen la cabeza con las cerdas (dividida en el pie del extremo y el talón mas cercano al mango) el cuello y el mango. (Mc Donald 1.990).

Existen básicamente dos tipos de cepillo para prescribir al paciente: manual o eléctrico. Algunos estudios indican que no hay diferencia en el resultado final en lo que se refiere a control de placa bacteriana si se utiliza cepillo manual o eléctrico. (ADA 1983).

Los cepillos manuales convencionales consisten en cerdas de nailon agrupadas en series de haces y dispuestos en dos a cuatro filas paralelas. El diámetro de cada cerda determina su dureza, considerándose suaves las comprendidas entre 0.18 y 0.23 mm. (Mc Donald 1.990).

Los cepillos dentales eléctricos se introdujeron comercialmente por primera vez a comienzos de los años sesenta y se han establecido como una opción a los métodos manuales de cepillado dental. En el Reino Unido las ventas anuales de cepillos eléctricos se han casi duplicado entre 1999 y 2001 y el total de ventas de todos los cepillos aumentó del 2% en 1999 al 7% en 2001. (Robinson 2005)

Los cepillos con accionamientos mecánicos tienen diversos movimientos de cepillado, que incluyen un movimiento alternante (hacia atrás y hacia adelante) un movimiento de arco (hacia arriba y hacia abajo), una combinación de ambos y un movimiento rotatorio (Mc Donald 1.990)

Los cepillos dentales eléctricos simulan el cepillado manual de diferentes maneras (tales como moverse de lado a lado o de forma circular). La revisión de ensayos realizada por Robinson en el 2005 encontró que solo la rotación y oscilación (cuando el cabezal del cepillo gira en una dirección y luego en la otra) es mejor que los cepillos dentales manuales para eliminar la placa y reducir la inflamación de encías y no hay posibilidad de daño a las mismas.

Sin embargo el eléctrico esta indicado en los pacientes con alguna limitación en los movimientos físicos o que tienen algún problema de comprensión. El cepillo eléctrico es suave y parece que el factor novedad influye en un principio al uso continuo de este. (Barrios 1.989)

La asociación dental americana “ADA” aconseja las siguientes dimensiones para el cepillo dental: la superficie activa debe ser de 25.4 a 31.8 mm de longitud 7.9 a 9.5 mm de ancho, debe tener de 2 a 4 hileras de cerdas y de 5 a 12 por hilera el diámetro de las cerdas debe ser de aproximadamente 2 mm y puntas redondeadas. Para los niños el cepillo es un poco mas pequeño, el diámetro de las cerdas es de 1 mm y la longitud de 8.7 mm. (ADA 1.983 Barrios 1.989)

2.5.5. DENTRÍFICOS.

Dentífrico: Cualquier sustancia o combinación de sustancias especialmente preparada para el usuario, para la limpieza de las superficies accesibles de los dientes. (ISO 1942-1: 1989).

Pasta dental: cualquier preparación dentífrica semi-sólida presentada en forma de pasta, crema o gel. (ISO 1942-1: 1989).

2.5.5.1. HISTORIA DE LOS DENTRÍFICOS INTRODUCCIÓN.

La primera pasta dentífrica descrita en la historia fue ideada por médicos egipcios hace 4.000 años. Era altamente abrasiva y se fabricaba con piedra pómez pulverizada y un fuerte vinagre de vino aplicada con un pequeño palo.

La primera pasta dentífrica romana estaba elaborada con orina humana y servía de enjuague (Panati 1990).

2.5.5.2. FUNCIÓN DE LOS DENTRÍFICOS.

Los dentífricos, disponibles en forma de pastas de dientes, geles y polvos, cumplen tres funciones importantes. En primer lugar, sus acciones abrasiva y detergente eliminan más eficazmente residuos, placa y película teñida que si se usa únicamente el cepillo de dientes. En segundo lugar, pulen los dientes permitiendo una mayor reflexión de la luz y un aspecto más estético. El alto pulido, como beneficio añadido, permite que los dientes resistan mejor el depósito de microorganismos y tinciones que superficies más rugosas. Finalmente, los dentífricos actúan como vehículo de agentes terapéuticos con beneficios conocidos; entre ellos, fluoruros, agentes para el control del cálculo, agentes desensibilizantes y agentes remineralizantes. (Anusavice 2004)

Los fluoruros aumentan la resistencia a la caries y pueden, con una higiene oral correcta, favorecer la remineralización de las lesiones adamantinas no cavitadas incipientes. Los agentes para el control del cálculo, como los pirofosfatos potásico y sódico, reducen la velocidad de formación de nuevos depósitos supragingivales de cálculo. Los agentes desensibilizantes con eficacia clínica probada son el cloruro de estroncio y el nitrato potásico. (Anusavice 2004)

Se están investigando las ventajas terapéuticas de otros aditivos, como los peróxidos y los bicarbonatos. Los productos anunciados como «dentífricos blanqueadores» pueden contener sólo un agente abrasivo o uno químico y uno abrasivo. El primer tipo de aditivo actúa eliminando mecánicamente la tinción superficial, mientras que el último lo hace mediante un mecanismo combinado de abrasión y blanqueamiento. (Anusavice 2004)

Se dispone de muchas pruebas de un efecto preventivo sobre la caries cuando se cepillan los dientes con una crema dental fluorada, aunque esto se debe mas a el efecto del flúor que al cepillado en si mismo (Robinson 2005)

2.5.5.3. COMPONENTES DE LOS DENTRÍFICOS.

Los dentífricos se venden al público en forma de pasta o gel y como polvo. La más popular es la pasta. Los ingredientes de un dentífrico típico incluyen un abrasivo, un detergente y agentes para color y sabor artificial. Las pastas también contienen agua, humectantes (p. ej., glicerina o sorbitol) y aglutinantes, como carboximetilcelulosa. Los últimos actúan como diluyentes. Por tanto, la concentración de un abrasivo en pasta es de 25 a 50% del que se presenta en los polvos; por ello, las pastas se consideran menos abrasivas. (Phillips 1991, Combe 1992)

En la siguiente tabla se enumeran los componentes más habituales de los dentífricos. Las concentraciones del abrasivo en los dentífricos en gel y pasta son un 50 y un 75 % mas bajas que las de los dentífricos en polvo. Por tanto, los polvos deben utilizarse menos frecuentemente y con mucha precaución. (Anusavice 2004)

	composición (% en peso)	composición (% en peso)		
componente	pastas y geles	polvo	sustancias	Objetivo
Abrasivo	20-55	90-98	Carbonato cálcico. Fosfato cálcico dibásico Dihidratado. Alúmina hidratada. Sílice hidratada. Bicarbonato sódico. Mezclas de los Abrasivos. Nombrados.	Remoción de placa/tinción. Pulido De la superficie Dentaria
Detergente	1-2	1-6	Laurel sulfato Sódico.	Ayuda a remoción de residuos.
Colorante	1-2	1-2	Colorantes alimentarios.	Aspecto.
Saborizante	1-2	1-2	Aceites de menta verde, hierbabuena, Gualteria o canela.	Sabor.
Humectante	20-35	0	Sorbitol, glicerina.	Mantiene contenido húmedo.
Agua	15-25	0	Agua desionizada.	Agente de suspensión
Aglutinante	3	0	Alga carragenina.	Espesante, previene Separación sólido-liquido
Fluoruro	0-1	0	Monofluorofosfato Sódico. Fluoruro sódico. Fluoruro estañoso.	Previene caries dental.
Agentes para el Control del calculo	0-1	0	Pirofosfato disódico. Pirofosfato tetrasódico Pirofosfato tetrapotásico.	Inhibe formación de cálculo sobre margen gingival.
Agentes Desensibilizantes	0-5	0	Nitrato potásico Cloruro de estroncio.	Promueve oclusión de túmulos dentinarios.

Tabla Número 11. Componentes más habituales de los dentífricos. (Anusavice 2004)

2.5.5.4. ABRASIVIDAD DE LOS DENTRÍFICOS.

El dentífrico ideal debe proporcionar la mayor acción de limpieza posible de las superficies dentarias con los menores porcentajes de abrasión posibles. Los dentífricos no tienen por qué ser muy abrasivos para limpiar los dientes eficazmente. Esto es una ventaja, por que el cemento y la dentina de las superficies radiculares expuestas se desgastan 35 y 25 veces más que el esmalte, respectivamente. (Anusavice 2004)

Se han desarrollado pruebas de laboratorio estandarizadas para medir la capacidad de limpieza y la abrasividad de un dentífrico. En este apartado nos centraremos únicamente en las pruebas de abrasividad. Actualmente, los métodos de elección para evaluar la abrasividad de un dentífrico emplean muestras de dentina irradiada que se cepillan durante varios minutos con los dentífricos de prueba y otros de referencia. Se calcula entonces la proporción de abrasividad comparando la cantidad de fósforo radiactivo (^{32}P) liberada por cada dentífrico y multiplicando este valor por 1.000. Un dentífrico debe obtener una puntuación de abrasividad de 200 a 250, o menos, para satisfacer los requisitos de la prueba de abrasividad propuesta por la American Dental Association (ADA) y la International Organization for Standardization (ISO). (Anusavice 2004)

Esto significa que un dentífrico de prueba puede abrasonar del 20 al 25% de dentina con respecto al de referencia estándar para ser considerado seguro en su uso normal ensayo de laboratorio para predecir la abrasividad real de varios dentífricos in vivo. (Anusavice 2004)

La mayoría de los dentífricos actuales no son excesivamente abrasivos. De hecho, un artículo publicado ha clasificado 48 dentífricos según su capacidad de limpieza y su abrasividad. (Carr 2002)

A los productos se les dan valores de abrasividad alta, moderada o baja. Es muy probable que la mayoría de los productos evaluados cumplan los requisitos del American National Standards Institute/American Dental Association (ANSÍ/ADA) y de la prueba de la ISO. Por ello, han de considerarse estas clasificaciones como una guía de productos que no superan un valor de abrasividad aceptable (seguro) máximo. (ANUSAVICE 2004)

La ADA determina que un dentífrico es «aceptado» sólo si cumple unos requisitos específicos.

Primero, su abrasividad no debe exceder el valor de abrasividad máximo aceptable de 250 (valor límite también para el estándar de la ISO).

Segundo, el fabricante debe presentar datos científicos, procedentes habitualmente de ensayos clínicos, que verifiquen la información que el fabricante quiera poner en el envase del producto o en los anuncios comerciales. Estos anuncios del fabricante son también revisados periódicamente por el Consejo correspondiente de la ADA. (Anusavice 2004)

2.5.5.5. FACTORES QUE MODIFICAN LA ABRASIVIDAD DEL DENTRÍFICO.

- **Entre los factores extraorales están.**

- Tipo, tamaño y cantidad de la partícula abrasiva en el dentífrico
- Cantidad de dentífrico utilizado
- Tipo de cepillo dental
- Técnica de cepillado y fuerza aplicada durante el cepillado
- Frecuencia y duración del cepillado
- Coordinación y estado mental del paciente (Phillips 1991).

- **Entre los factores intraorales se incluyen.**

- Consistencia y cantidad de saliva (variaciones normales)
- Xerostomía inducida por medicamentos, patología de las glándulas salivales Y radioterapia.
- Presencia, cantidad y calidad de los depósitos dentales existentes (película, Placa. Calculo).
- Exposición de superficies radiculares de los dientes.
- Presencia de materiales de restauración, prótesis dentales y aparatos de Ortodoncia. (Anusavice 2004)

Es interesante notar que la dureza de las cerdas del cepillo no es factor de abrasión. El grado de abrasión que produce un dentífrico determinado es el mismo con un cepillo duro que con uno suave (Phillips 1991).

2.5.5.6. REQUISITOS DE LA NORMA ISO 11609:1995

- **Flúor total.**

La concentración de flúor total no debe exceder los límites indicados en las leyes y reglamentaciones nacionales y, en ningún caso, la concentración de flúor total debe exceder del 0,15% (*m/m*). Cuando se usen dispensadores, por ejemplo dosificadores de varias clases, el contenido total de flúor por unidad no debe exceder de 300 mg. (AENOR 1999)

- **Metales pesados.**

La concentración máxima no debe exceder de los límites indicados por las leyes y reglamentaciones nacionales. En ningún caso la concentración de metales pesados en pastas dentífricas debe ser mayor de 20 mg/Kg. (AENOR 1999).

- **Alcalinidad.**

La pasta dentífrica debe tener un pH inferior a 10,5. (AENOR 1999)

- **Desmineralización.**

Las pastas dentífricas que tengan un pH menor de 5,5 deben ser sometidas al ensayo de desmineralización. La pérdida de esmalte de los dientes sometidos al ensayo no debe ser mayor que la pérdida de los dientes sometidos al tratamiento de control; en caso contrario, debe cumplir con los requisitos del ensayo de abrasión del esmalte. (AENOR 1999)

- **Compatibilidad con los tejidos orales.**

Las pastas dentífricas no deberían causar irritación ni daño a los tejidos orales en las condiciones de uso previstas por el fabricante. (AENOR 1999)

- **Poder abrasivo.**

El poder abrasivo de las pastas dentífricas no debe superar los siguientes límites especificados para la dentina: 2,5 veces el del material primario de referencia. (AENOR 1999)

- **Hidratos de carbono fácilmente fermentables.**

Las pastas dentífricas no deben contener hidratos de carbono fácilmente fermentables. La conformidad con este requisito, se debe establecer por la ausencia de estos productos en la fórmula completa o por medio de ensayos realizados de acuerdo con los métodos analíticos más frecuentemente utilizados. (AENOR 1999)

2.5.6. SALIVA.

El hecho de que los dientes estén en contacto constante con la saliva y bañados por ella sugiere que este agente del medio externo puede influir en forma profunda en el estado de salud bucal de una persona.

La compleja naturaleza de la saliva y la gran variación que presenta en su composición hace que aún el estudio de sus constituyentes “normales” y de sus actividades físicas sea difícil, mientras que el rango de los valores normales casi impide el establecimiento del punto en el cual existe un estado patológico.

La composición de la saliva (Tabla número 12), varía entre las personas y no muestra una relación constante aparente con la composición de la sangre.

Se han aislado de la saliva varias enzimas diferentes, la más importante es la amilasa, o ptialina, responsable de la degradación de los almidones.

La relación entre la amilasa y la caries dental ha sido estudiada por numerosos investigadores con resultados contradictorios. (Shafer 1986)

La siguiente tabla muestra la composición de la saliva y sus concentraciones.

Albúmina	¿	Fluor	0.08-0.25
Aminoácidos		Globulina	¿
Alanita	0.22-0.91	Sustancias de grupo específico	3
Arginina	0.00-0.35	Glutación	15
Acido aspártico	0.05-0.49	Yodo	3.5-24.0. %
β- alanina	0.04-0.08	Hierro	0.0-0.6
Cistina	0.00-0.13	Lisozima	1:300
Acido glutámico	0.16-0.92	Magnesio	0.1-0.7
Glicina	0.035-1.56	Mucoides	¿
Histidina	0.27-1.25	Nitrógeno	
isoleucina	0.14-0.84	N total	42-100
Leucina	0.18-0.53	N proteínico	23-88
Lisina	0.72-1.37	N no proteínica	6-40
Metionina	0.00-0.07	N aminoácido	1-6
Fenilalanina	0.26-0.49	N amoniaco	0.27
Prolina	0.00-0.74	N urea	0-7
Serina	0.09-0.31	Fósforo	
Taurina	0.20-0.67	Total	15-25
Triptófano	0.00-0.26	inorgánico	6-22
Tirosina	0.17-0.80	Orgánico	
Valina	0.09-0.23	Total	0.5-10.0
Amoniaco	1-25	Soluble en acido	1-8
Amilasa	4.0 gm/l	Insoluble en acido	±
Anticuerpos	¿	Potasio	30-95
Apoeritina	55 miliunidades/ml	Proteínas	140-640
Cenizas	55-370	Sustancias reductoras	10-30 mg glucosa
Calcio	3-11	Hormonas sexuales	¿
Carbohidratos	3.5 % de sólidos totales	Sodio	1-65
Cloruro	30-145	Sólidos	
Colesterol	3-50	Total	300-800
Citrato	0-2	Orgánico	130-380
Cobalto (estimulado)	0-12 µgm. /%	Azufre	3-20
Cobre (estimulado)	10-47 µgm. /%	Tiocianato	0-30
Creatinina	0.5-2.0	Urea	14-75
		Acido úrico	0.5-4.0

Tabla Número 12. Composición de la saliva. (Shafer 1986)

El pH de la saliva ha sido objeto de investigaciones, en parte debido a la facilidad con la que se hacen las determinaciones de los valores y en parte por la relación sospechada entre el ácido y la caries., pero la relación directa entre el pH de la saliva y la caries dental no ha sido demostrada y las correlaciones encontradas probablemente son casuales y no tienen importancia biológica.

La cantidad de saliva secretada en un periodo determinado, puede, al menos teóricamente, influir en la frecuencia de caries. Esto es evidente en los casos de aplasia de las glándulas salivares y también en la xerostomía, dando como resultado una caries excesiva característica. (Shafer 1986)

Se ha sugerido que la viscosidad de la saliva tiene alguna importancia para juzgar las diferencias en la actividad de la caries entre las distintas personas.

Esta idea tiene un fundamento empírico, mas que científico, aunque algunos autores han informado que la alta frecuencia de caries se asocia con una saliva espesa, mucinosa. (Shafer 1986)

La viscosidad de la saliva se debe en gran parte al contenido en mucina, que se deriva de las glándulas submaxilares, sublinguales y accesorias, pero su importancia no está bien aclarada.

Numerosos autores han investigado las propiedades antibacterianas de la saliva en un intento de explicar la amplia variación en la frecuencia de la caries entre las diferentes personas (Shafer 1986)

Se han encontrado al menos dos sustancias antibacterianas en la saliva, y se ha encontrado que la saliva proveniente de las personas sin caries tiene un mayor efecto inhibidor que la saliva de las personas con caries activa.

Se ha informado que existe un factor bacteriolítico en la saliva de las personas inmunes a las caries, que no se encuentra en la saliva de las personas susceptibles a esta enfermedad. Este factor fue activo contra los lacto bacilos y estreptococos y parecía que actuaba sobre las células que comenzaban el proceso de la división y se encontró que era una sustancia proteica asociada con la fracción globulina de la saliva. Como se

parece a algunos factores antibacterianos del suero, aparentemente es distinto a otras sustancias antibacterianas informadas. (Shafer 1986)

La capacidad amortiguadora de la saliva es otro factor que ha recibido una considerable atención debido a su efecto potencial sobre los ácidos en la cavidad bucal. (Shafer 1986)

La relación entre la capacidad amortiguadores de la saliva por si misma y la actividad de la caries dental, no es tan simple como se podía suponer. La producción de ácido, que es importante en el proceso de la caries, se presenta en un sitio localizado del diente, que inicialmente está protegido por la placa bacteriana, que al parecer actúa como una membrana osmótica que impide el libre intercambio de iones. (Shafer 1986).

III. HIPOTESIS Y OBJETIVOS.

3.1 HIPÓTESIS.

Las hipótesis de esta tesis doctoral se podrían resumir esquemáticamente de la siguiente forma:

1. El proceso de cepillado dental con diferentes pastas dentales produce un daño superficial en los materiales utilizados en restauración (CR-Ni, Co-CR y titanio).
2. El grado de daño superficial estará relacionado con el índice de abrasión (RDA) de las pastas dentales. En principio cuanto mayor sea el índice de abrasión de la pasta dental mayor será el daño superficial.
3. Cuanto mayor sea el daño superficial producido menor será la resistencia a la corrosión.
4. Finalmente, la corrosión electroquímica y la liberación de iones están íntimamente ligados, las muestras que estén más dañadas y, tengan una resistencia menor a la corrosión serán las que presentarán una mayor liberación de iones.

3.2. OBJETIVOS.

OBJETIVO 1.

Diseñar a escala de laboratorio un simulador de cepillado dental que permita reproducir el proceso de cepillado dental con diferentes pastas dentales, en presencia de saliva artificial y con unas cargas y frecuencias aplicadas similares a la de la boca.

OBJETIVO 2.

Para evaluar el daño superficial producido por el cepillado dental (**Hipótesis 1**) se realizarán:

- Ensayos de microdureza Vickers antes y después del ensayo con el fin de ver si hay algún tipo de endurecimiento superficial por deformación plástica.
- Evaluar si hay diferencias estadísticamente significativas entre los valores de dureza Vickers, de las muestras estudiadas. En el caso de que no se detecten diferencias estadísticamente significativas se determinará la dureza mediante ensayos de ultramicrodureza que presentan una mayor sensibilidad.
- Estudio superficial de las muestras antes y después del ensayo mediante microscopia electrónica de barrido (SEM) con el fin de tener una idea cualitativa de la alteración superficial.

OBJETIVO 3.

Con el fin de buscar algún tipo de relación entre el daño superficial y los índices de abrasión de las pastas dentales (**hipótesis 2**) se procederá a:

- Evaluar si hay diferencias estadísticamente significativas entre los valores de dureza Vickers obtenidos al aumentar los valores de RDA de las pastas dentales.

OBJETIVO 4

Con el fin de buscar si hay algún tipo de relación entre el daño superficial producido por el cepillado dental y su resistencia a la corrosión (**hipótesis 3**) se realizarán:

- Ensayos de potencial libre (ASTM G31-90) y de voltametría cíclica (ASTM G61-86) de las muestras ensayadas sin y con diferentes pastas dentales. En este apartado se determinarán los valores de potencial libre, densidad de corriente crítica i_{cr} , densidad de corriente de pasivado i_p y potencial de corrosión E_{corr} con el fin de buscar algún tipo de relación.
- Evaluar si hay diferencias estadísticamente significativas entre los valores de i_{cr} , i_p y E_{corr} con el fin de ver hay una relación directa entre el daño superficial (RDA de las pastas dentales) y dichos parámetros

OBJETIVO 5.

Con el fin de comprobar si aquellas muestras que presentan una menor resistencia a la corrosión son las que presentan una mayor liberación de iones al medio (**hipótesis 4**) se realizarán:

- Ensayos de espectroscopia de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS) para determinar la presencia de iones en el medio. Se analizarán solamente los líquidos residuales al final del proceso de desgaste (420 minutos).
- Evaluar si hay diferencias estadísticamente significativas entre las concentraciones de iones encontrados experimentalmente con el fin de ver hay una relación directa entre liberación de iones y su resistencia a la corrosión.

IV. ENSAYO DE ABRASION POR CEPILLADO DENTAL

4.1. FABRICACIÓN DE LAS ALEACIONES CR-CO, CR-NI, TI Cp MEDIANTE LA TÉCNICA DE LA CERA PERDIDA.

En un principio, para reducir variables a la hora de estudiar el comportamiento de los materiales, se pensó en comprar unas placas de Ti, Cr-Ni, Cr-Co y darles a todas ellas un mismo acabado superficial mediante pulido. De esta forma tendríamos materiales de composición química homogénea y con una misma rugosidad.

No obstante, se pensó que sería una situación más real someter estas aleaciones a los mismos procedimientos de colado que utilizan los laboratorios actualmente. De esta forma, estos materiales estarían sometidos a las condiciones térmicas (temperaturas y tiempo) y acabados superficiales. Evidentemente, estos materiales pueden presentar defectos típicos de la fabricación por colada pero estamos en una situación mucho más real.

Para obtener un colado después de la fabricación de un patrón de cera han de seguirse tres pasos.

1. Revestir- rodear el patrón mediante un material que duplique con precisión su forma y rasgos anatómicos.
2. Calcinar la cera- quitar la cera para crear un molde en el que se pueda introducir la aleación fundida.
3. Colar- introducir la aleación en estado líquido en el molde previamente preparado.

Esta técnica de cera perdida es una práctica de uso común y se utiliza para numerosas operaciones de colado, desde la fabricación de la incrustación mas sencilla hasta todas aquellas formas de coronas coladas, estructuras para puentes, dentaduras parciales removibles, aditamentos de precisión y semi-precisión etc; en todos estos casos se aplican los mismos principios fundamentales a la hora de tener una restauración colada.

La aparente simplicidad de estos pasos puede enmascarar su trascendencia a la hora de obtener colados con un ajuste preciso. (Shillingburg y cols 2006)

Para facilitar la explicación del proceso de fabricación de las piezas mediante la técnica de la cera perdida, Taggart, W.H., inductor de esta técnica en 1906, se ha creído conveniente dividir esta sección en las diferentes etapas de fabricación:

1. Construcción de los moldes de cera y bebederos.
2. Fabricación del revestimiento.
3. Proceso de colado.
4. Rotura del revestimiento y el acabado superficial. (Hollembach G.M 1964),

4.1.1. CONSTRUCCION DE LOS MOLDES DE CERA Y BEBEDEROS PARA CR-NI, CR-CO, TI Cp.

El procedimiento de la cera perdida, en el que, el patrón de cera se utiliza para fabricar un molde refractario exacto y se cuela la aleación fundida; permite tener colados exactos, una vez frío el colado reproducirá exactamente el tamaño y la forma del patrón original de la cera.

Para obtener los patrones de cera, se utilizó una plancha de Cera de Reus[®] Spain, de 200 mm... por 50 mm de medida y de 1.5 mm de grosor uniforme en toda su extensión con punto de fusión a 40°C y fueron recortadas con una hoja de bisturí del número 11, Swam-Morton[®].Sheffield. England. Hasta que se obtuvieron unas planchas con las siguientes dimensiones: 18mm x 18mm x 1.5mm. Estas planchas se usaron como encerado para colado de los diferentes metales (Fig. 4.1 y Fig. 4.2 a, b, c).

El primer paso en la producción del molde refractario es la colocación del jito o bebedero Technowax[®]. Que presenta las dimensiones adecuadas de acuerdo a la norma N° 4 de la ADA. Debe seleccionarse una preforma del bebedero (canal de colada) que tenga, aproximadamente, el mismo tamaño que la zona más ancha del patrón de cera. Se fija el patrón de cera a una base cónica mediante una corta prolongación de cera

(bebedero). La zona ideal para el bebedero es el punto de mayor volumen del patrón de cera, para evitar la distorsión de las áreas delgadas de la cera durante la unión del patrón, y para permitir el flujo completo de la aleación a la cavidad del molde.

El bebedero se colocó con un ángulo de 45° para obtener así un colado satisfactorio. Se colocaron los canales de colado y los bebederos de tal forma que el reservorio quedó en el centro térmico del cilindro. Los canales de conexión entre el reservorio y la pieza colada tenían un diámetro de 2.0 y 3.0 mm. Se pegaron a esta estructura los patrones de cera (con cera pegajosa Technowax®), ya recortadas en un número de 4 planchas. (Fig. 4.3, 4.4, 4.5, 4.6, 4.7).

La longitud del bebedero depende de la longitud del anillo del colado, de tal manera que en la parte superior del cilindro y el patrón de cera exista un espacio de 3 a 6 Mm; espacio suficiente para soportar la fuerza del flujo de la aleación y al mismo tiempo permitirá disipar los gases por el extremo del molde. (Anusavice 2004, Craig. R. 1998, Rhoads, J. E. y cols 1988).

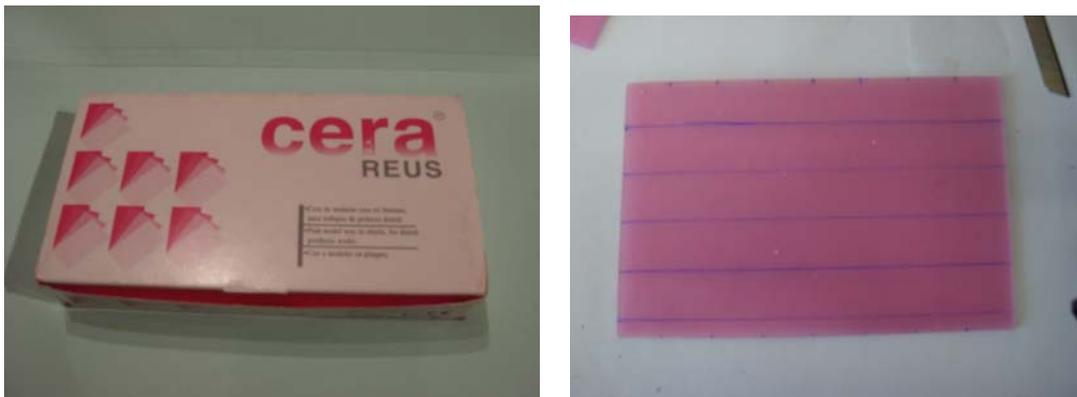


Fig.4.1. Cera de Reus® de Cera Reus S. A. Reus, España Plancha de cera.



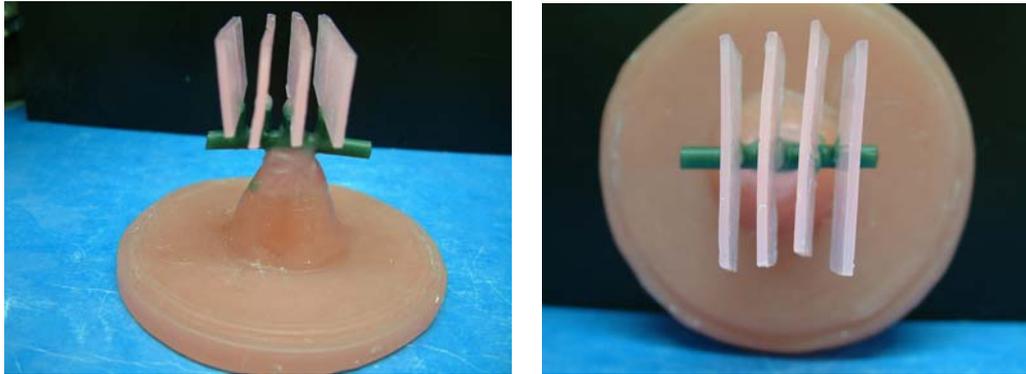
Fig. 4.2. (a, b, c) Corte de la Cera Reus[®] Spain de 1.8 x 1.8 y Bisturí con hoja del número 11, Swam-Morton[®], Sheffield, England.



Fig. 4.3. Manipulación de la cera.



Fig. 4.4, 4.5. Base de cilindro y cilindro de colado de metal para prótesis fija Vilamalla, España.y bebedero de colada de Cr-ni, Cr-Co montado.



**Fig. 4.6, 4.7. Base y cilindro de colado de metal para prótesis fija Vilamalla, España.
Para Titanio montada.**

4.1.2. FABRICACIÓN DEL REVESTIMIENTO PARA CR-NI, CR-CO, TI Cp.

Para las aleaciones de Cr-Ni y Cr-Co, el revestimiento utilizado fue un revestimiento ultra fino a base de fosfatos sin grafito, (Ceramvest[®], Protechno[®]); y se utilizaron 150g de componente polvo del revestimiento por cada 36 ml del componente líquido (Expansor[®], Protechno[®]), de acuerdo con la proporción líquido y polvo indicada según especificaciones del fabricante.

Primero se pone el líquido en una taza de hule y luego el polvo, la mezcla del revestimiento (previa homogenización manual); se realizó en una mezcladora al vacío (menestra[®] Spain) siguiendo las instrucciones del fabricante habitualmente durante 15 a 45 seg. (30 segundos). Como esta mezcla libera gases de amoníaco se da salida a estos gases, se mantiene al vacío el revestimiento mezclado para eliminar parte de este gas y disminuir con ello la cantidad de burbujas adheridas al patrón de cera. Una vez obtenida la mezcla con la consistencia adecuada, se prosiguió a vaciarla en el cilindro de colado con la ayuda de una máquina vibradora (menestra[®] Spain) de vaciado de yesos para eliminar la incorporación de burbujas; una vez vaciado se dejó fraguar el revestimiento por espacio de 45 minutos. (Fig. 4.8 a, b., 4.9 y 4.10).



Fig. (4.8 a, b). Material de Revestimiento para aleaciones de Cr-Ni y Cr-Co (Ceramvest[®], Protechno[®], Vilamalla, España). Colocado en la mezcladora, se mezcla durante 30 segundos y vaciado. Máquina mezcladora (batidora) de yeso para revestimiento con compresor Mestra[®] Iris 080518, Bilbao, España.



Fig. 4.9 y 4.10. Máquina vibradora para vaciado de yesos Mestra[®] Circular, Bilbao, España. Material de Revestimiento para aleaciones de Cr-Ni y Cr-Co (Ceramvest[®], Protechno[®]), Vilamalla, España. vaciándose en el cilindro de colado. Cilindro de revestimiento una vez endurecido durante 45 min.

Se pesaron las piezas de cera con una Balanza de precisión manual Kiesel[®] de dos platos 100 y 250 gr., Sant Cugat del Valles, España. (Fig. 4.11). Incluidos los canales del colado para evaluar cuantos gramos pesa y así poder determinar la cantidad de aleación requerida, procedimos a hacer la conversión (Densidad de la aleación x Peso de cera -en gramos = Cantidad de la aleación en gramos).



Fig. 4.11. Balanza de precisión manual Kiesel® de dos platos 100 y 250 gr., Sant Cugat del Valles, España. Utilizadas para el peso de las aleaciones y de la cera.

Para el titanio el revestimiento que se usó fue Trinell® de Dentaurum®, especial para el colado del Titanio con base de magnesio (Fig. 4.12, 4.13), el cual da mas seguridad por el aumento de la resistencia, tiene un tratamiento más sencillo.

Por su menor oxidación se utiliza para todo tipo de maquinas de colado de titanio ya que presenta una buena calidad de ajuste, Se utilizaron entonces 250 g de polvo y 35 ml de líquido de mezcla (de acuerdo con las especificaciones del fabricante), previa homogenización manual, se mezclo en una mezcladora automática (menestra® Spain) durante 60 segundos al vacío, posteriormente se vació con ayuda de una maquina vibradora de vaciado de yesos (menestra® Spain). El tiempo de fraguado del material posterior fue de 60 minutos; finalmente se retiró la base del cilindro como el propio cilindro (Fig. 4.14, 4.15, 4.16, 4.17).



Fig. 4.12 y 4.13. Cilindro montado para planchas de Titanio a punto para vaciar el revestimiento y Material de Revestimiento para Titanio (Trinell® de Dentaureum®, Ispringen, Alemania).



Fig. 4.14 y 4.15. Material de revestimiento para colado de Titanio mezclándose antes de colocarlo a la batidora. Máquina mezcladora (batidora) de yeso para revestimiento con compresor Mestra® Iris 080518, Bilbao, España.



Fig. 4.16 y 4.17. Vaciado del material de revestimiento al cilindro para colar las planchas de Titanio en una Máquina vibradora para vaciado de yesos Mestra® Circular, Bilbao, España. Y Cilindro una vez fraguado y extraída la base, a la vista el crisol.

4.1.3. PROCESO DEL COLADO DE LOS METALES.

Estas planchas de cera fueron colocadas en los revestimientos y por la técnica de la cera perdida se colaron los distintos metales:

Se procede entonces al quemado de la cera para el Cr-Co, Cr-Ni, la eliminación del patrón de cera del molde del material de revestimiento debe iniciarse entre el minuto 45 y 60 de fraguado. El cilindro de revestimiento se pone al horno aproximadamente 1 hora previamente calentado a 480°C, se mantiene esta temperatura durante 20 minutos y se eleva lentamente hasta 700°C, manteniéndola 30 minutos para facilitar un quemado rápido, limpio y garantizar la completa eliminación de la cera. Una vez eliminado el patrón de cera y el molde ha alcanzado la temperatura de colada, (Fig. 4.18). Se realiza el proceso de colado fundiéndose la aleación. (Anusavice 2004, Craig. R. 1998, Rhoads, J. E. y cols 1988).



Fig. 4.18. Horno para colar Cr-Ni y Cr-Co Mestra® HP-50, Bilbao, España. Pre calentamiento del horno para colar.

4.1.3.1 Proceso del colado del Cr-Ni y Cr-Co.

El método mas utilizado para calentar y fabricar restauraciones de metal colado consiste en emplear un soplete de gas-aire, que desarrolla una temperatura entre 1890°C-2760°C adecuada para fundir las aleaciones, es importante la correcta selección del tipo de llama ha de estar bien regulada para no perder tiempo en la fusión, no permitir una oxidación excesiva o la incorporación de gases. Se debe poner una llama claramente delimitada caliente y eficaz para conseguir una buena fusión.

Utilizamos entonces para el colado una maquina especial donde su principal ventaja es su sencillez, diseño y manejo, la cual utiliza la fuerza centrifuga para facilitar y garantizar la entrada del metal liquido en el cilindro de colada. Esta centrifuga hace girar el molde y el crisol refractario donde se coloca la aleación a fundir (Rhoads, J. E. y cols 1988).

Se tuvieron en cuenta los siguientes objetivos para fundir la aleación.

- Se calentó la aleación tan rápidamente como fue posible hasta que se funda completamente.
- Evitar la oxidación calentando el metal rápidamente con el soplete bien regulado y utilizando una pequeña cantidad de fundente sobre la superficie del metal.
- Conseguir el colado con detalles bien definidos aplicando suficiente presión sobre el metal fundido para obligarlo a entrar en el molde.

Una vez el metal fundido ha entrado en la cavidad del molde la maquina debe ejercer sobre el metal la presión necesaria mientras solidifica. Esta presión permite que el metal colado llegue a todos los márgenes. Cuando la maquina centrífuga se detiene y el color del botón del jito cambia del rojo al negro (lo que indica que la temperatura del metal es inferior a 700°C), se debe sumergir el cilindro en un recipiente con agua (templar). Separando así la colada y el revestimiento enfriándose el metal con rapidez.

Para la aleación de cromo-níquel se coloca el crisol en la centrifugadora y se colocan las 6 pastillas de esta aleación metálica CR-Ni IPS d.SIGN[®]15 de Ivoclar Vivadent[®] que se habían establecido según el peso de cera pesada anteriormente ($4.3\text{g} \times 8.3\text{d} = 36\text{ g}$), cada pastilla de la aleación pesa 6 g, entonces se utilizaron 6 pastillas ver Fig. 4.11. Se funde el metal con llama directa de soplete con punto de fusión a $1415\text{-}1475^{\circ}\text{C}$. Se centrifuga durante 17 segundos y se deja enfriar el cilindro a temperatura ambiente. (Fig. 4.19, 4.20, 4.21)

Para la aleación de cromo- cobalto se coloca el crisol en la centrifugadora y se colocan las 9 pastillas de aleación metálica de cromo-cobalto IPS d.SIGN[®]30 de Ivoclar Vivadent[®] que se habían establecido según el peso de cera pesada anteriormente ($4.8\text{g} \times 7.8\text{ d} = 37.8\text{ g}$) cada pastilla de la aleación pesa 4.2 g, entonces se utilizaron 9 pastillas). Se funde el metal con llama directa de soplete con punto de fusión a $1220\text{-}1280^{\circ}\text{C}$. (Fig. 4.19).

Ambas aleaciones se centrifugan durante 17 segundos y antes de retirar el revestimiento se dejaron enfriar los cilindros a temperatura ambiente. (Fig. 4.20, 4.21).

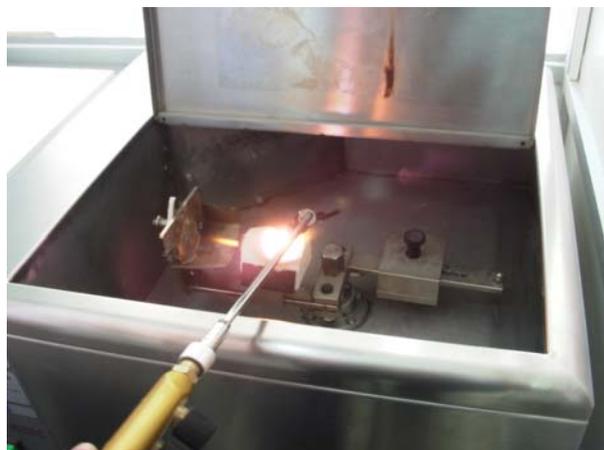


Fig. 4.19. Fundición del metal en la centrifugadora. Centrifugadora para colar Cr-Ni y Cr-Co Mestra[®] SM-2, Bilbao, España



Fig. 4.20, 4.21. Enfriamiento del cilindro de Cr-ni, Cr-co, a temperatura ambiente.

4.1.3.2. Proceso del colado para el titanio.

Debido a la biocompatibilidad del titanio y sus propiedades mecánicas favorables, este metal es ampliamente utilizado en odontología. Pero presenta más dificultades a la hora de colar más que otras aleaciones convencionales, ya que requiere un equipo complejo y caro para su manipulación. Los dos problemas mayores para el colado del titanio son su elevado punto de fusión y la tendencia del metal fundido a la contaminación, este metal (titanio) fundido absorbe fácilmente gases. La absorción de hidrógeno, oxígeno y nitrógeno altera considerablemente sus propiedades mecánicas.

Para evitar que absorba gases, se utiliza una atmosfera protectora de argón ó el vacío para colar el titanio. Y para alcanzar elevadas temperaturas de fusión se recurre al arco eléctrico en crisoles de grafito o de cobre (con sistema de refrigeración por agua). El sistema de colado hace entrar el metal fundido en el molde por efecto de la presión. (Rhoads, J. E. y cols 1988).

Se introduce el cilindro en un aparato microondas Scholtès® France y se ajusta a un nivel de potencia bajo (500W) para disolver la cera del cilindro colocando éste con el crisol boca abajo durante un periodo de 8 minutos, dejamos que repose durante 10 minutos posteriormente el crisol se coloca en el horno (Rematitan® Autocast Dentaurum®, Ispringen, Germany), que va aumentando progresivamente de temperatura

desde 150°C a 250°C hasta llegar a 1000°C. posteriormente se baja la temperatura hasta alcanzar los 450°C y se mantiene a esa temperatura durante 20 minutos (temperatura de colado para el cilindro). (Fig. 4.22 y 4.23). Se introduce el cilindro en la máquina para colar Rematitan® Autocast de Dentaaurum® y se alcanza una presión de 1 atmósfera; se baja a 0 atmósferas y con el electrodo de la coladora se alcanzan temperaturas de colado para titanio de 1800°C a 1850°C, temperatura a la que funde el titanio de grado II Tritan® de Dentaaurum®. Una vez colado (Fig. 4.24 y 4.25) se retira el cilindro y se sumerge en agua a temperatura ambiente para que éste se enfríe. (Fig. 4.26 y 4.27)



Fig. 4.22 y 4.23. Horno para calentamiento del cilindro del Ti. Rematitan® Autocast Dentaaurum®, Ispringen, Germany



Fig. 4.24 y 4.25. Máquina para colar Titanio (Rematitan® Autocast Dentaaurum®, Ispringen, Germany). Colado del titanio.



Fig. 4.26 y 4.27. Enfriamiento del cilindro del Ti con agua a temperatura ambiente.

4.1.4. ROTURA DEL REVESTIMIENTO Y PREPARACIÓN DE LAS SUPERFICIES METÁLICAS.

4.1.4.1. Preparación de las muestras metálicas para el Cr-Ni, Cr-Co.

Una vez enfriados los cilindros después del colado, se rompe el cilindro de revestimiento para obtener las muestras metálicas con algunos restos de revestimiento. Se someten las planchas a un primer arenado en una unidad arenadora con óxido de aluminio (Al_2O_3), de 250 micras a 4 Kg de presión (3 bar/42psi) (Proal[®] de Madespa. Toledo. España), para eliminar cualquier incrustación y partícula de revestimiento que quedan adheridos en la superficie de las planchas; hay que esmerilar cualquier resquicio en el que se haya separado el revestimiento interno y externo (Fig. 4.28, 4.29).

Posteriormente se procede al cortado de los hitos (bebederos) de las muestras de metal y a la separación y corte de las mismas con un disco de carburo de silicio tipo Schuler de Komet[®] de 25 x 0.6 Mm (Fig. 4.30, 4.31) y así obtener las planchas individuales de 18 x 18 x 1.5 mm Habitualmente las películas de grasas se eliminan limpiando el colado con amoniaco casero, aclarando completamente después con agua destilada. Seguidamente hay que electro pulir la pieza colada, posteriormente se desbastan las planchas con una

piedra abrasiva Faiot montada en corindon de grano medio de Komet[®], siempre pasándola en la misma dirección. (Fig. 4.32).

Posteriormente se procede a hacer un segundo arenado, con las planchas ya individualizadas y desbastadas con óxido de aluminio (Al_2O_3) de 250 micras (Proal[®] de Madespa. Toledo. España) a 3 Kg. de presión. Para darle textura y mayor unión a la porcelana (Fig. 4.33) Para finalizar todo este proceso se someten las planchas con aire a presión para eliminar los restos de óxido de aluminio que hayan podido quedar adheridos en la superficie. Se limpia el colado en agua destilada en un limpiador ultrasónico. El aspecto de la aleación pre y post arenado se muestra en las figuras (Fig. 4.34 a, b.)



Fig.4.28 y 4.29. Revestimiento para aleaciones de Cr-Ni y Cr-Co (Ceramvest[®], Protechno[®], Vilamalla, España). Y primer arenado del Cr-Ni y Cr-Co. Arenadora de Óxido de Aluminio (Al_2O_3) Mestra[®], Bilbao, España.



Fig. 4.30 y 4.31. Separación con disco de carburo del Cr-Ni y Cr-Co. Motor de laboratorio y pieza de mano Kavo[®] K-4 Plus, Leutkirch, Alemania. Disco de Carburo de Silicio tipo Schuler de Komet[®] Gebr. Brasseler GmbH & Co. KG, Lemgo, Alemania.

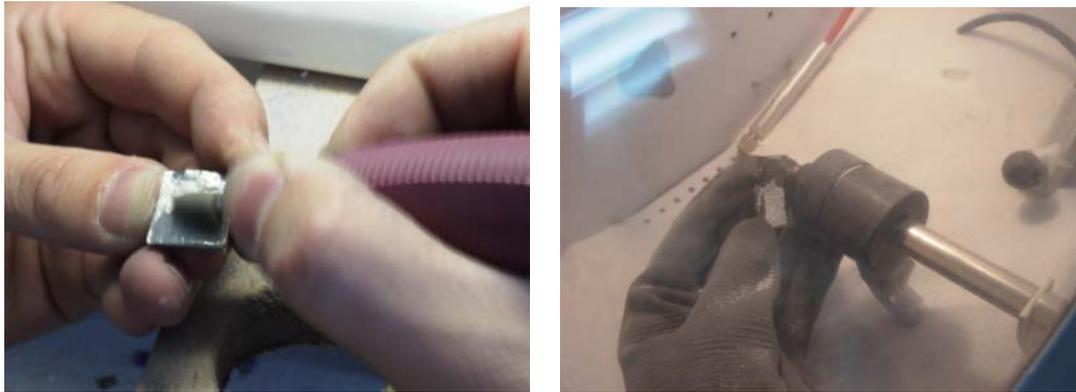


Fig. 4.32 y 4.33. Desbastado con Piedra abrasiva tipo Faiot montada en corindon de grano medio de Komet® Gebr. Brasseler GmbH & Co. KG, Lemgo, Alemania. y segundo arenado del Cr-Ni y Cr-Co Arenadora de Óxido de Aluminio (Al₂O₃) Mestra®, Bilbao, España.

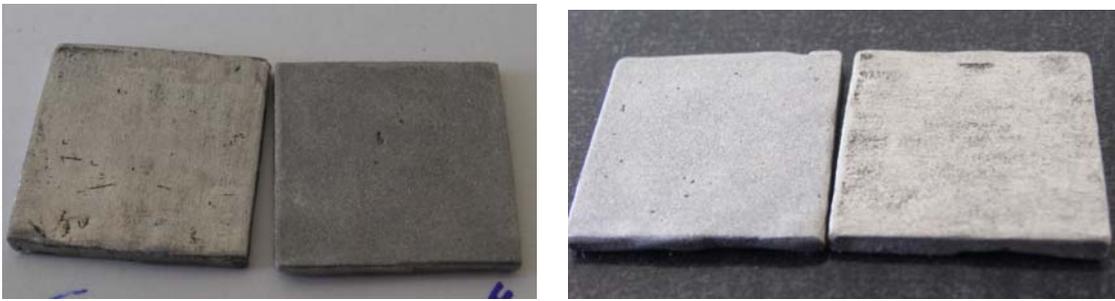


Fig. 4.34 a, b. Aspecto de la aleación pre y post arenado del Cr-Ni y Cr-Co

4.1.4.2 Preparación de las muestras metálicas para el titanio.

Una vez enfriados los cilindros después del colado, se rompe el cilindro de revestimiento para obtener las muestras metálicas con algunos restos de revestimiento.

Las planchas de Titanio se arenaron con óxido de aluminio (Al₂O₃), de 250 micras (Proal® de Madespa. Toledo. España) a 3.5 Kg. de presión, para eliminar cualquier incrustación y partícula de revestimiento hasta conseguir un chispeo más fino y un metal más limpio (Fig. 4.35 a, b).

Dichas planchas de titanio se sometieron a un tratamiento con ácido (35% ácido nítrico, 5% ácido fluorhídrico y el resto -60%- con H₂O destilada de uso médico) sumergiéndolas en dicha solución durante 45-60 segundos. Pasado este tiempo se limpiaron las planchas con agua y después con vapor de agua.

Después del tratamiento con ácido se precalentó el horno hasta 100°C y se colocaron las planchas de titanio en él, se fue aumentando la temperatura hasta alcanzar los 450°C, tiempo en el que se mantuvo durante 10 minutos; Pasado este tiempo se retiraron del horno y se dejaron enfriar a temperatura ambiente.

Una vez frías, se desbastaron las planchas de titanio con fresas indicadas, sin sobrepasar una velocidad máxima de 16000 rpm. Al acabar el desbastado, se chorreó con Al₂O₃ de 250 micras (Proal[®]) a una presión de 3kg. (Fig. 4.36, 4.37, 4.38, 4.39, 4.40, 4.41).

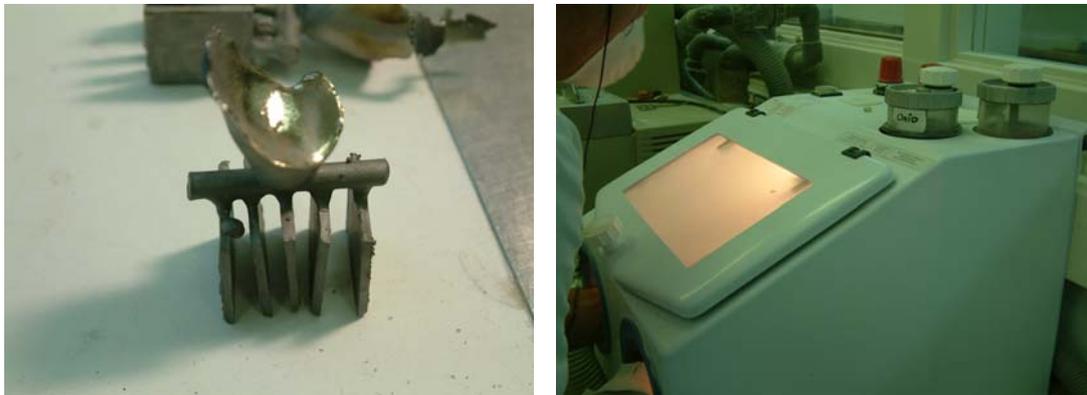


Fig. 4.35. (a, b). Planchas de titanio. Arenadora de Óxido de Aluminio (Al₂O₃) Rematitan[®] Dentaurem[®] Ispringen, Germany Para el titanio

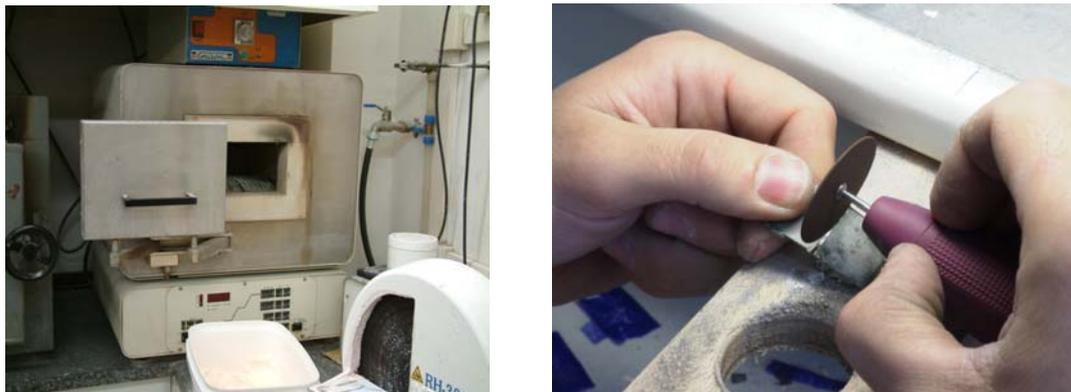


Fig. 4.36, 4.37. precalentamiento del horno Dentaurem[®] Ispringen, Germany. Para el Ti. Cortado y pulido del titanio. Motor de laboratorio y pieza de mano Kavo[®] K-4 Plus, Leutkirch, Alemania. Disco de Carburo de Silicio tipo Schuler de Komet[®] Gebr. Brasseler GmbH & Co. KG, Lemgo, Alemania.



Fig. 4.38 y 4.39. Pulido del titanio. Motor de laboratorio y pieza de mano Kavo® K-4 Plus, Leutkirch, Alemania. Piedra de pulir metal montada de grano medio de Komet® Gebr. Brasseler GmbH & Co. KG, Lemgo, Alemania. Piedra abrasiva tipo Faiot montada en corindon de grano medio de Komet® Gebr. Brasseler GmbH & Co. KG, Lemgo, Alemania.



Fig. 4.40 y 4.41. Discos y cepillos de algodón para el brillo del metal Mestra® Bilbao, España. Fig. 4.48. Segundo arenado del Ti. Arenadora de Óxido de Aluminio (Al_2O_3) Mestra®, Bilbao, España.

4.2. DISEÑO EXPERIMENTAL DEL SIMULADOR DE CEPILLADO DENTAL

La limpieza habitual de los dientes se realiza principalmente para remover la placa y para mantener la salud gingival. Es así, como el cepillado con pasta dental es el procedimiento de higiene oral más comúnmente practicado en los países desarrollados. Sin embargo el cepillado regular con pasta dental ha sido considerado como un factor etiológico de recesión gingival y desgaste dental, las investigaciones sugieren que el cepillado con pasta dental es el responsable de una mayor prevalencia de abrasiones cervicales. (Bergstrom 1988, Attin 1998).

Como en el mercado no existe ningún equipo homologado que simule las condiciones de abrasión durante el cepillado dental, se decidió diseñar un equipo a escala de laboratorio. En un principio, este equipo se va a utilizar para estudiar dos temas. En primer lugar, un estudio sobre la resistencia al desgaste que presentan los materiales comúnmente utilizados en prótesis dental, el cual es motivo de un trabajo de investigación que se está desarrollando actualmente en la Facultad de Odontología (U.B). Y en un segundo lugar, un estudio del efecto de la abrasión sobre la resistencia a la corrosión de éstos materiales y, consecuentemente, de su liberación de iones al medio. Tal como se dijo en el apartado de objetivos, estos estudios son el motivo de esta tesis.

4.2.1. DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO DE LABORATORIO

Existen muchas variables que influyen en la abrasión y en el desgaste por cepillado, éstas incluyen: técnica de cepillado, duración, frecuencia y tipo de cepillo (dureza de las cerdas) (Dyer 2000). Por este motivo y de acuerdo con la bibliografía se van a fijar una serie de variables para poder comparar y simular el diferente comportamiento de los materiales de restauración

Para el diseño del simulador se adquirieron cuatro cepillos eléctricos Braun Oral-B Professional Care 7500 DLX[®] de movimiento oscilatorio, con un cabezal con filamentos Flexi Soft[®] Bristles de la misma marca comercial que genera unas 8.800 oscilaciones /minuto y 40.000 pulsaciones por minuto (Figura 4.42). Se escogió este cepillo ya que, en el 2002, se demostró su mayor efectividad en la resolución de gingivitis que otros cepillos eléctricos (Van der Weijden, 2004) y también por que está demostrado que los cepillos eléctricos de movimiento oscilatorio reducen más la placa y la gingivitis que los manuales (Heanue, 2003).

Los ensayos realizados tuvieron una duración de 7 horas, por lo que los cepillos fueron desmontados y desprovistos de su batería, la cual tiene sólo 4 minutos de autonomía. Para este estudio se utilizó una fuente de alimentación de corriente continua que genera 5 V de tensión.



Fig. 4.42. Cepillo eléctrico Braun Oral-B Professional Care 7500 DLX.[®]

La tensión nominal para la que los motores de los cepillos funcionen correctamente fue de 1,2 V, de forma que se instaló un puente de 5 diodos rectificadores a la salida de la fuente para corregir la caída de tensión a la requerida por los motores. Finalmente se conectaron los 4 cepillos en paralelo después del puente de diodos. El esquema de la Fig. 4.43 ilustra el sistema eléctrico.

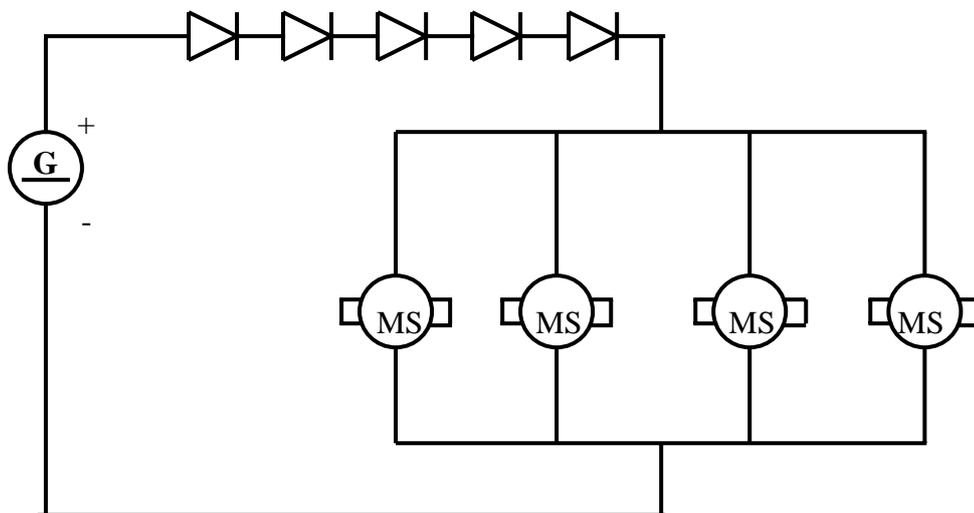


Fig. 4.43. Esquema eléctrico del sistema de funcionamiento de los 4 cepillos de dientes.

Finalmente se introdujeron las muestras metálicas en los recipientes circulares de plástico o cápsulas de petri y se les aplicó la cabeza de los cepillos directamente sobre ellas. Se rellenó el recipiente con la solución líquida correspondiente para cada ensayo de tal forma que las muestras quedaron sumergidas. Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente ($20 \pm 3^\circ \text{C}$). La fig. 4.44 muestra una fotografía del dispositivo experimental de uno de los ensayos en funcionamiento.

Para que la cabeza de los cepillos ejerciera un peso de 250 g sobre las muestras metálicas, los cepillos fueron adheridos a una plataforma de madera junto con un peso, de tal forma que en su posición correcta ejerciera unos 250 g de peso en la punta del cepillo. El valor de este peso o fuerza se tomó de la fuerza máxima normal de cepillado

según el estudio realizado por Fraleigh y cols, 1967. Para cada muestra se utilizó un cabezal de cepillo nuevo y una mezcla de pasta y saliva nueva.

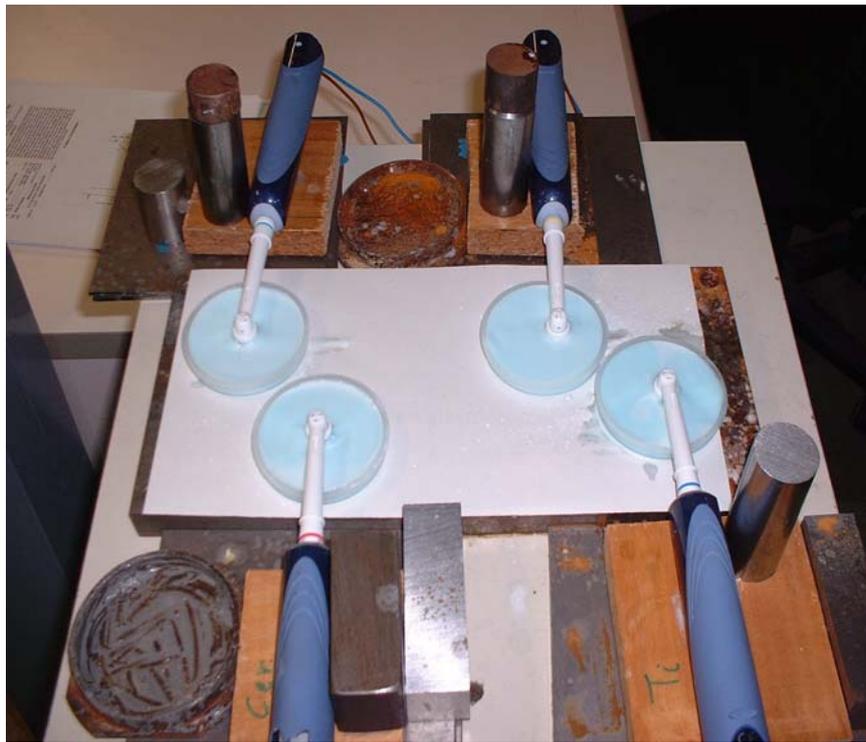


Fig. 4.44. Dispositivo experimental del ensayo de abrasión

En la fig.4.45 se observa un detalle del simulador de cepillado dental donde se muestra el cepillo adherido a la plataforma junto con el peso correspondiente. La fuerza ejercida por los cepillos fue comprobada con una balanza con un margen de error de ± 3 gramos. El cuerpo del cepillo va pegado a un bloque de madera, este bloque está encima de la mesa pegado con una pasta tipo Butak®. Encima de la madera se pone un tubo de aluminio que ejerce una presión de ± 250 g sobre el cepillo.

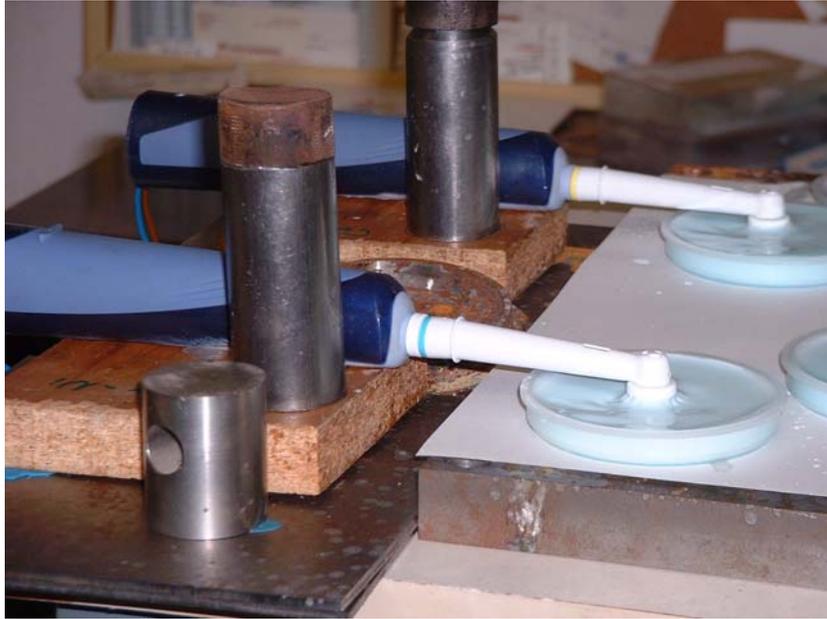


Fig. 4.45. Cepillo unido a su plataforma junto con un peso que provoca una presión de 250 g en la punta del cepillo.

4.2.2. CONDICIONES EXPERIMENTALES DEL ENSAYO.

4.2.2.1 Soluciones líquidas

Se prepararon diferentes soluciones líquidas para la realización del ensayo, intentando simular el medio bucal durante el cepillado dental. Para ello se utilizó una solución fisiológica artificial, como saliva artificial, solución salina balanceada de Hank's, (Sigma[®] Chemical Co.; Fig. 4.46) cuya composición química se detalla en la Tabla N° 4.1.

Para la realización del ensayo se utilizó 70 ml de ésta solución por cada 10 g de cada pasta dental (Wataha J.C.1.999). Para evaluar el efecto de la pasta dentrífica, un grupo de muestras se ensayaron solamente con saliva artificial.

Componente Inorgánico	Composición (g/dm ³)
K ₂ HPO ₄	0.20
KCl	1,20
KSCN	0.33
Na ₂ HPO ₄	0.26
NaCl	0.70
Na HCO ₃	1.50
UREA	1.50
Acido láctico	Hasta pH : 6.7

Tabla Número 4.1. Composición de la saliva artificial de Hank's (Hank's 1976)



Fig. 4.46. Fotografía de la solución de Hank's utilizada

Las soluciones líquidas con las que se ensayó el desgaste de los 3 materiales estudiados (Titanio, Cr-co y Cr-ni) fueron las siguientes:

- 70 ml de solución de Hank's + 10 g de pasta de dientes Rembrandt[®] sabor normal.
- 70 ml de solución de Hank's + 10 g de pasta de dientes Colgate Bugs Bunny[®]
- 70 ml de solución de Hank's + 10 g de pasta de dientes Colgate Sensation Blanqueador[®]
- 70 ml de solución de Hank's + 10 g de pasta de dientes Colgate Total[®]
- 70 ml de solución de Hank's sin pasta dental como grupo control

4.2.2.2 Tiempos de cepillado

El tiempo de cepillado se determinó a través de la siguiente fórmula: Suponiendo que el cepillado total dental diario, por término medio, es de 10 minutos al día (repartidos en tres sesiones de cepillado cada día), los multiplicamos por los días que queríamos simular el cepillado (10 años de cepillado dental). Tal como se dijo anteriormente, la fuerza de cepillado y su frecuencia fueron determinadas por la medición de los hábitos de cepillado referenciado por los autores (Fraleigh 1967 y Wataha C. J. 1999, 2002).

10 min / día (correspondiente a 3 cepillados/día) x 3.650 días (10 años) = 36.500 min.
Es el tiempo aproximado de cepillado durante 10 años.

Disponemos, por término medio, de 28 dientes (8 incisivos, 4 caninos, 8 premolares y 8 molares, despreciando la presencia de los 4 cordales), cada diente dispone de 3 caras clínicas para cepillar (vestibular, oclusal ó incisal, lingual ó palatina), lo que resulta un total de 84 superficies dentales a cepillar. Si dividimos el tiempo de cepillado dental a lo largo de diez años (36.500 minutos) por el número de superficies dentales 84 se tiene que:

$36.500 \text{ minutos} / 84 \text{ superficies dentales} = 434,52 \text{ minutos/superficie dental.}$

Por tanto, 10 años equivale a un tiempo de cepillado de 7 horas y 14 minutos por cada superficie dental. Para el ensayo de abrasión, los tiempos escogidos en los cuales se detenía el cepillo y se estudiaban las muestras fueron a los 70, 140, 280 y 420 minutos;

Así pues se simularon situaciones de cepillado dental que están recogidos en la siguiente tabla 4.2.

Tiempo de ensayo	Equivalencia real
70 minutos	1,61 años (1 año y 7 meses)
140 minutos	3,22 años (3 años y 3 meses)
280 minutos	6,44 años (6 años y 5 meses)
420 minutos	9,66 años (9 años y 8 meses)

Tabla 4.2. Tabla de minutos y años de cepillado dental.

En cada uno de los tiempos descritos anteriormente, se paró el cepillo dental, se retiraron los recipientes circulares de plástico (cápsulas de petri) dónde estaban ubicadas las muestras y éstas se lavaron con agua des-ionizada, se secaron con aire seco durante 10 seg.

El área de cepillado fue calculado remojando las cerdas del cepillo dental con tinta, bajo las condiciones del experimento por medio de un analizador de imagen y el resultado fue 1,936 cm².

4.2.2.3. Tipos de pastas dentríficas

Se utilizaron para el estudio cuatro tipos diferentes de pastas dentales de uso común en nuestro entorno, y que no son exclusivamente de venta en farmacias, sino que estaban a la venta en grandes y pequeñas superficies comerciales no dedicadas exclusivamente a la venta de productos sanitarios. Una de las características principales se estableció en que fueran comercialmente conocidas y tuvieran, entre ellas un índice de abrasividad RDA variable. (Relative Dentin Abrasion) (ISO 11609 1995).

Así pues se eligieron las siguientes pastas dentales (fig. 4.47):

Colgate Total®, una pasta dental que podríamos considerar de “uso Standard” comercialmente muy conocida en cuya composición figura según el fabricante: aqua, hydrated silica, glycerin, sorbitol, PVM/MA copolymer, sodium lauryl sulfate, aroma, cellulose gum, sodium hydroxide, sodium fluoride, triclosan, carrageenan, sodium saccharin, CI 77891. El índice RDA que la marca declara es de 80.

Colgate Bugs Bunny®, dentífrico fluorado para niños, pasta dental de uso específico infantil, su composición según fabricante: sorbitol, aqua, hydrated silica, PEG-12, aroma, tetrasodium pyrophosphate, cellulose gum, sodium lauryl sulfate, sodium saccharin, sodium fluoride, mica, glycerin, CI 42090, CI 77891. El índice RDA según fabricante es de 50.

Colgate Sensation Blanqueador®, dentífrico con flúor y con microcristales y con efecto blanqueador sobre el esmalte, según publicidad de su fabricante con un índice RDA declarado por la empresa de 114. En su composición se expresa: aqua, hydrated silica, sorbitol, glycerin, PEG-12, tetrasodium pyrophosphate, PVM/MA copolymer, aroma, sodium lauryl sulfate, titanium dioxide, cellulose gum, carrageenan, sodium fluoride, sodium hydroxide, sodium saccharin.

Rembrandt®, pasta dental blanqueadora con fluoruro con sabor normal y con un índice de abrasividad muy bajo según su fabricante, RDA de 52. En su composición se detalla: 0,15% ión fluoruro de monofluorofosfato sódico wt/vol% fosfato dicálcico dihidratado, glicerina, agua, alúmina, sorbitol, citrato sódico, cocamidipropyl betaine, saborizante, papaína, lauril sulfato sódico, carrageenina sódica, ác. Cítrico, sacarina sódica, metilparabenzeno, CI 42090.

Algunos autores han sugerido la utilización de una maquina estandarizada para medir abrasión de dentífricos y cepillos dentales controlada por ordenador pero esta no es asequible en España. (Bal. G. 1999).



Fig. 4.47. Pastas dentales utilizadas en el ensayo de abrasión.

Al finalizar los ensayos de abrasión, los líquidos residuales fueron recogidos en recipientes estancos para evitar que partículas u otro tipo de contaminantes pudieran afectar a los análisis de los iones metálicos liberados.

Finalmente, la medición de la microdureza, los ensayos de resistencia a la corrosión y liberación de iones se realizaron sólo en el minuto 420, es decir al finalizar el proceso.

4.3 CARACTERIZACION QUÍMICA Y MICROESTRUCTURAL DE LAS ALEACIONES OBTENIDAS CR-NI, CR-CO, TI Cp.

Una vez obtenidas las diferentes placas metálicas mediante la técnica de la cera perdida, se pasó a evaluar su homogeneidad química mediante un espectrómetro de energía dispersiva de rayos X (EDS).

Como se comentara en el apartado 5.2, el microscopio electrónico de barrido utilizado (JEOL JSM 6400) tiene acoplado dicho espectrómetro, el cual permite realizar análisis químico superficial de las muestras. Aunque el EDS no es una técnica analítica de gran precisión ($\pm 0,5$ % en peso), permite evaluar la composición química de la aleación en diferentes zonas de la aleación. Esta capacidad de análisis puntual es importante ya que permite estudiar la homogeneidad química de una aleación, fenómenos de segregación química o productos de corrosión localizados.

Se escogieron al azar 3 placas de cada aleación obtenida y para cada aleación se efectuaron 4 análisis químicos en diferentes zonas de la placa. En la tabla 4.3 se presenta la composición química de los tres materiales según las especificaciones técnicas suministradas por el proveedor y también se han puesto los intervalos de composiciones químicas encontrados experimentalmente en cada caso.

Los resultados obtenidos mediante EDS demuestran que no existe una homogeneidad química en las aleaciones de Cr-Ni y Cr-Co obtenidas por fundición. Por ejemplo, para la aleación Ni-Cr cuyo contenido teórico en níquel es de un 58 %, el contenido real puede variar desde un 49% hasta un valor máximo de 61 % según el área de análisis. Lógicamente esta falta de homogeneidad puede favorecer los fenómenos de corrosión.

A raíz de estos resultados, estos materiales deberían ser tratados térmicamente a una temperatura y tiempo suficiente para favorecer la difusión atómica y, por consiguiente, su homogeneización química. No obstante, como el objetivo de esta tesis es estudiar la corrosión y la liberación de iones de los materiales utilizados en prótesis dental tal como

se fabrican, no se ha creído conveniente realizar estos tratamientos térmicos de homogeneización.

	% Ti	% Ni	% Cr	% Co	% Si	% Mo	% Ga	% Nb
Ni-Cr inicial		58,7	25,0		1,9	12,1		
Ni-Cr colado		49,2 - 61,1	6,2 - 18,1		0 - 1,3	2,1 - 6,9		
Co-Cr inicial			30,1	60,2			3,9	3,2
Co-Cr Colado			28,3 - 32,3	53,7 - 66,3			0,8 - 2,1	1,1 - 1,3
Ti-Cp Inicial	99,5							
Ti Colado	99 - 99,2							

Tabla 4.3. Composición química inicial de las aleaciones según el proveedor (*) y después del proceso de colado mediante la técnica de la cera perdida. (*)Ni-Cr (IPS d.SIGN 15, Ivoclar Vivadent AG, Schaan, Liechtenstein) (*)Cr-Co (IPS d.SIGN 30, Ivoclar Vivadent Inc, Amherst, NY, USA) (*)Ti Cp (Tritan®, Dentaaurum, Ispringen, Alemania)

Independientemente de las variaciones de composición química encontradas, los diagramas de equilibrio de fases nos puede servir para predecir las fases cristalográficas presentes en cada caso. Por ejemplo, para el caso de la aleación Cr-Ni se puede utilizar el diagrama de equilibrio ternario Cr-Ni-Mo ya que son los elementos mayoritarios, (ASM Handbook). La presencia de otros elementos minoritarios, silicio, hierro; puede variar ligeramente el diagrama. En la Fig. 4.48 se presenta el diagrama correspondiente al sistema ternario Cr-Ni-Mo.

Para una aleación con un contenido teórico de 58% Ni, 25% Cr y 12% Mo. Vemos que en condiciones de equilibrio, la microestructura esta formada por una mezcla bifásica $\gamma + \delta$, en esto quiere decir que los elementos químicos mayoritarios forman una solución sólida γ rica en Níquel y otra más rica en Cromo. De los diagramas ternarios a mayores temperaturas se deduce que la formación de estas dos fases tienen lugar a

intervalo de concentraciones encontradas experimentalmente (28-32%), la microestructura resultante estará formada por una única fase ϵ .

Al contrario del caso anterior, no hay ningún tipo de reacción eutéctica durante el proceso de enfriamiento. En el caso del Co-Cr, un descenso de la temperatura producirá un cambio alotrópico de una fase α con una estructura cúbica centrada en las caras estable a altas temperaturas a otra fase ϵ de cristalografía hexagonal estable a temperatura ambiente.

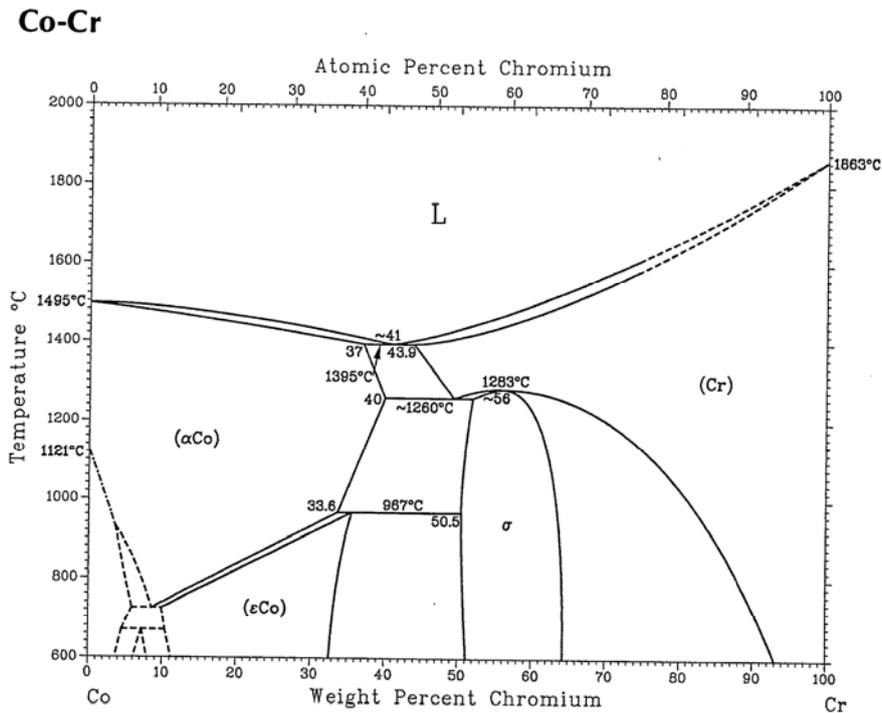


Fig. 4.49. Diagrama de equilibrio de fases de un sistema binario Co-Cr.

Finalmente, para el titanio puro de grado II, la microestructura estable a temperatura ambiente es la formada por una única fase α de cristalografía hexagonal compacta (HC). Como ya está referenciado en la bibliografía, el titanio experimenta un cambio alotrópico a la temperatura de 882°C para pasar de una estructura β de cristalografía

cúbica centrada en el cuerpo a una fase α de cristalografía HC. (ASM International ISBN 0-871700-481-1).

4.4. DESCRIPCIÓN DEL ENSAYO

Se fabricaron 3 grupos de muestras: 40 muestras de aleación metálica de cromo-cobalto (Cr-Co), 40 muestras de aleación metálica de cromo-níquel (Cr-Ni), 40 muestras de titanio grado II (Ti), todas ellas de forma cuadrada con medidas de 18 mm x 18 mm x 1.5 mm.

De las muestras fabricadas se ensayaron 20 muestras por material distribuidas aleatoriamente en 5 grupos:

- 4 muestras para cepillado sin pasta dental.
- 4 muestras para cepillado con solución de pasta dental Colgate Bugs Bunn^{y®}
- 4 muestras para cepillado con solución de pasta dental Colgate Sensation Blanqueador[®]
- 4 muestras para cepillado con solución de pasta dental Colgate Total[®]
- 4 muestras para cepillado con solución de Hank's sin pasta dental

Para cada grupo de muestras los tiempos de ensayos fueron respectivamente 70, 14, 280 y 420 minutos.

V. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA- ENSAYO DE MICRODUREZA.

5.1. MATERIAL Y METODO EXPERIMENTAL.

La microdureza de las aleaciones utilizadas en esta tesis se midieron mediante un equipo de microdureza Vickers Matsuzawa DMH1® (Matsuzawa Seiki Co. Ltd., Tokyo, Japan) (fig 5.1). El motivo de utilizar esta técnica y no otras existentes como la Brinell o Rockwell fue a que esta técnica es más sensible a los cambios superficiales de dureza. Hay que recordar que si la abrasión producida por el cepillado dental produce algún tipo de endurecimiento, éste será muy superficial.



Fig. 5.1. Equipo de ensayo de micro dureza Vickers Matsuzawa DMH1® (Matsuzawa Seiki Co. Ltd., Tokyo, Japan)

El ensayo de dureza Vickers, que es el método que usaremos en este estudio, utiliza un penetrador de diamante con forma de pirámide de base cuadrada con un ángulo entre las dos caras opuestas de 136° . La huella resultante tiene una forma cuadrada (Fig. 5.2).

La dureza Vickers o dureza se obtiene dividiendo la carga aplicada entre el área de indentación proyectada. El equipo permite medir la longitud de las diagonales de la

huella de indentación, gracias a que lleva asociado un microscopio óptico y una escala micrométrica. (Craig 1998).

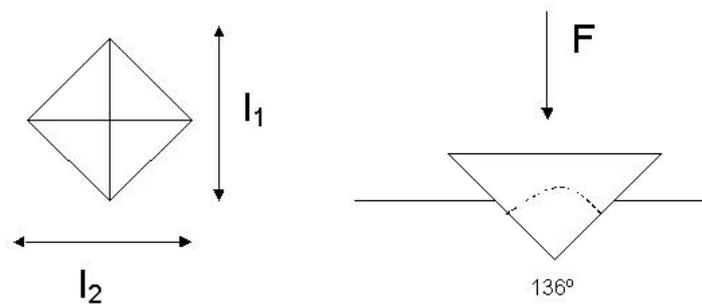


Fig. 5.2. Esquema de la huella del indentador piramidal.

El valor de dureza se obtiene al realizar el cociente entre la carga aplicada y el área de la superficie obtenida mediante la ecuación siguiente:

$$HVN = (0.189 \cdot F) / d^2$$

Donde *HVN* (Hardness Vickers Number) es el número de dureza Vickers, *F* es la fuerza aplicada (*N*) y *d* es la longitud media de las dos diagonales medidas experimentalmente en mm o sea $(dx + dy) / 2$.

La dureza del material ensayado será inversamente proporcional al tamaño de la huella dejada. Es decir, para una misma carga los materiales más blandos serán penetrados con mayor facilidad por el penetrador, y por tanto, las huellas resultantes serán mayores. Como el valor de *HVN* es el resultado del cociente entre la carga aplicada y la superficie de la huella resultante, los materiales blandos presentaran valores *HVN* más bajos.

Para determinar la microdureza Vickers de los distintos materiales se escogieron 3 muestras de cada material (Titanio, Cromo-Cobalto y Cromo-Níquel). Para conseguir unos resultados comparables entre si, se hicieron el mismo numero de ensayos en todas

las muestras escogidas. Se eligieron 5 áreas diferentes para cada muestra para hacer las indentaciones, y se promedió el valor de dureza media. Se tuvieron en cuenta las recomendaciones expuestas en la norma, es decir, garantizar que los ensayos se realizaran sobre una superficie plana, que las indentaciones no estuvieran muy juntas entre sí, y que tampoco se realicen muy cerca del borde de la placa ya que los resultados se podrían falsear. Antes del ensayo, las piezas fueron lavadas en una solución alcohólica y secadas por flujo de aire caliente, (Secador Rowenta 1800 Protect Pro silencer).

Los ensayos se realizaron según la norma ASTM E0092-82 R03E02. Al ser las muestras de materiales metálicos se decidió aplicar una carga en los ensayos de 500 g y un tiempo de aplicación de 15 segundos; estos ensayos se realizaron tanto sobre las muestras originales como las muestras sometidas a desgaste durante 420 minutos de cepillado.

5.2. CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA.

La caracterización superficial de las muestras, antes y después del ensayo, se realizaron mediante la técnica de microscopia electrónica de barrido (SEM, Scanning Electron Microscopy) y con la técnica de microscopia electrónica de barrido ambiental (ESEM, Environmental Scanning Electron Microscopy) para aquellas muestras que son más sensibles.

Para este trabajo se utilizó un microscopio electrónico SEM, JEOL JSM 6400 que lleva acoplado un detector de energía dispersiva de rayos X (EDS). Este detector permite realizar análisis químico de los materiales. La ventaja de este detector es que permite realizar un análisis químico puntual a nivel de pocas micras. Este hecho es de gran utilidad para analizar, por ejemplo, productos de corrosión, restos de pasta dentrífica y lógicamente la composición química de las aleaciones obtenidas.

La naturaleza conductora de las muestras metálicas a estudiar hizo innecesario recubrir su superficie con oro ó con carbono para su correcta visualización. Para el estudio topográfico de las muestras se realizaron micrografías a diferentes aumentos: x500, x1000 y x2000.

Como que en la técnica del SEM, la observación se realiza en condiciones de alto vacío, aquellas muestras que son susceptibles al vacío, como son las pastas de dientes, se observaron mediante otra técnica, en este caso el ESEM, Electroscan 2020. La ventaja de esta técnica es que no hay preparación de muestras. Es decir, no hay que utilizar técnicas convencionales de preparación como recubrir con oro.

Dichos equipos pertenecen al Laboratorio de microscopia electrónica del departamento de Ciencia de los Materiales de la Universidad Politécnica de Cataluña y se pueden observar en la Fig. 5.3 y 5.4.



Fig. 5.3. Equipo de microscopía de barrido SEM JEOL® JSM-6400 con un detector EDS, Oxford.



Fig. 5.4. Equipo de microscopía de barrido ambiental ESEM JEOL® 2020 Electroscan®, JEOL USA Inc. Peabody, MA, USA.

Los análisis estadísticos se realizaron utilizando 12.0S SPSS para Windows (SPSS Inc, Chicago, IL, EE.UU.) de dos vías ANOVA y post hoc de Tukey, las pruebas se utilizaron para examinar los efectos de la pasta de dientes y el material de restauración, así como los efectos de interacción, sobre pérdida de masa y microdureza. La significación estadística se estableció con antelación en el nivel de probabilidad del 0,05.

5.3. RESULTADOS EXPERIMENTALES.

En la tabla 5.1 se presentan los valores de microdureza Vickers para los diferentes materiales ensayados con sus medias y desviaciones típicas. Hay que recordar que se escogieron tres muestras por cada aleación y que de cada aleación se realizaron 5 indentaciones diferentes. Por tanto, en total, se tomaron 15 medidas por cada aleación y para condición de ensayo (tipo de pasta dental).

	Antes del Cepillado	Sin pasta dental	Pasta 50 sílica	Pasta 52 alumina	Pasta 80 sílica	Pasta 114 Sílica+TiO ₂
Cr-Co	527.8(8.5)	+ 5.1(5.1)	+15.4(9.2)	+15.4(9.6)	+17.7(13.3)	+18.6(13.8)
Cr-Ni	320.5(10.1)	+ 7.7(2.8)	+28.7(6.2)	+22.3(14.6)	+22.2(5.7)	+21.2(20.6)
Ti cp	480.5(8.2)	+ 0.2(3.1)	+18.5(9.6)	+4.8(3.6)	+15.4(3.3)	+20.1(12.5)

Tabla n° 5.1. Valores de dureza Vickers al inicio (HVN) y los incrementos de HVN después de 420 minutos de cepillado, con o sin pasta de dientes. Entre parentesis se presentan los valores de desviación estándar.

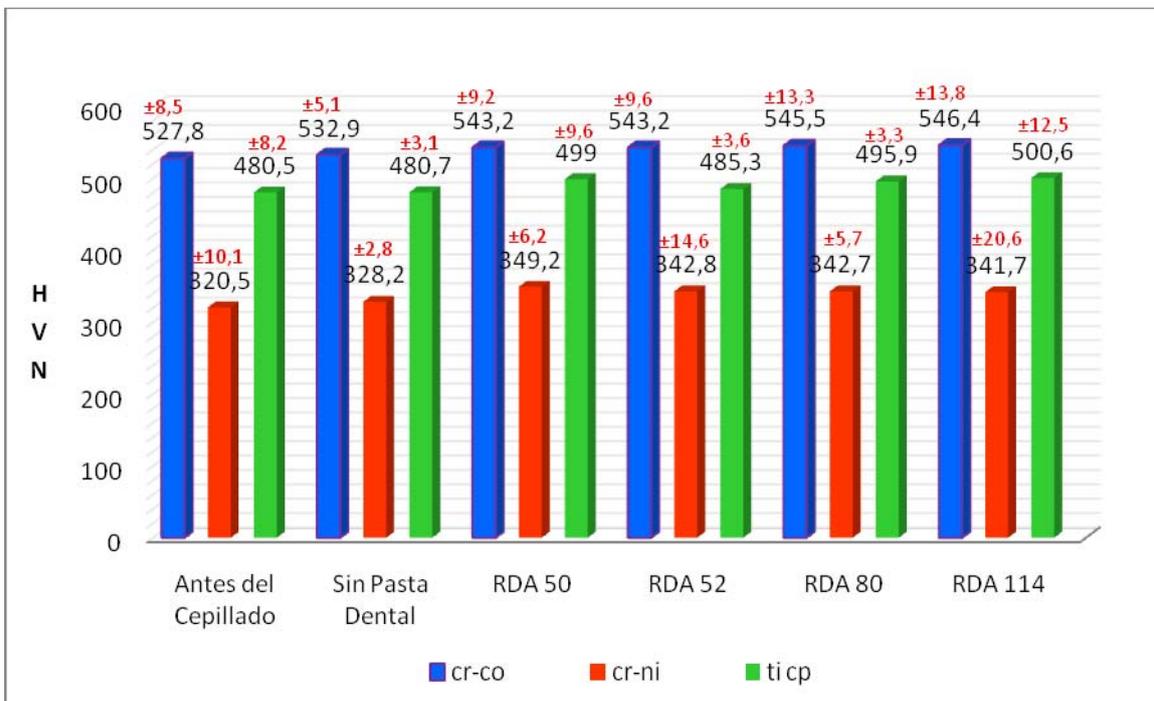


Tabla n° 5.2. Representación grafica media y desviación estándar de dureza vickers (HVN) para cada uno de los materiales después de los 420 min de cepillado con o sin pasta dental

Para saber si realmente el proceso de cepillado tiene alguna influencia sobre la dureza se realizó un estudio estadístico de todos los datos obtenidos. Lógicamente este estudio nos permitirá afirmar si las diferencias observadas experimentalmente realmente son significativas.

5.3.1. ESTADISTICA.

Los análisis estadísticos se realizaron con el software SPSS 12.0 S para Windows (SPSS Inc, Chicago, IL, USA), Una Anova de dos vías y un test de Tukey fueron utilizados para analizar los efectos de la pasta dental y el material restaurativo así como cualquier efecto o interacción en la pérdida de masa y microdureza. Se van a considerar estadísticamente significativos los resultados cuando $P < 0,05$.

En ocasiones los resultados muestran valores de p ligeramente superiores a 0.05, aunque se debe concluir que los resultados no son estadísticamente diferentes, si que se puede indicar que hay una tendencia en los resultados de una población respecto a otra.

A partir de los resultados mostrados en la Tabla 5.1 se pueden afirmar las siguientes conclusiones después de la realización de los estudios estadísticos:

- a. Los diferentes metales presentan diferencias estadísticamente significativas de los valores de dureza antes del cepillado, siendo la más dura la aleación de Cr-Co, seguida del titanio comercialmente puro y por último la aleación Cr-Ni.
- b. Las variaciones de dureza que se obtienen después del cepillado mantienen las diferencias significativas de dureza de los metales estudiados en el apartado a. Es decir el Cr-Co sigue siendo el más duro y el Cr-Ni el más blando.
- c. Los incrementos de dureza que se producen en los metales por el cepillado dental presentan diferencias estadísticamente significativas. El Cr-Ni es el que más se endurece y lo hace de manera estadísticamente significativa respecto al Cr-Co y el titanio comercialmente puro.
- d. Los incrementos de dureza entre la aleación Cr-Co y el titanio comercialmente puro no tienen diferencias estadísticamente significativas.

- e. Los incrementos de dureza del cepillado dental sin pasta no son estadísticamente significativos entre los tres metales estudiados.
- f. Los incrementos de dureza en los metales cepillados con pasta 50 sílica es estadísticamente significativo para el caso del Cr-Ni respecto al Titanio y el Cr-Co. Las diferencias de incremento de dureza entre el Cr-Co y el titanio no ofrecen diferencias estadísticamente significativas.
- g. Este mismo comportamiento estadístico se observa cuando el material ha sido cepillado con pasta 52 alumina y pasta 80 sílica.
- h. Para el caso de pasta 114 los incrementos de dureza de los tres metales estudiados no ofrecen diferencias significativas.

Otra de las conclusiones definitivas que cabe señalar, es que en todos los casos se aprecian incrementos de dureza, nunca se ha observado reblandecimiento del material por el cepillado. Este hecho es debido a que el cepillado y el abrasivo en especial provocan deformaciones plásticas en el material que hacen aumentar la dureza debido a los defectos que incorpora ese daño al material. Sin abrasivo, al ser el daño menor, hay menos deformación plástica y por tanto menos dureza se obtiene.

5.4. DISCUSIÓN.

El ensayo de microdureza Vickers se utiliza en la especificación de la ADA (Asociación Dental Americana) sobre las aleaciones dentales de oro. Esta prueba es la adecuada para determinar la dureza de los materiales dentales (aleaciones para colados); y por lo tanto para calcular la dureza de la estructura dental. (Anusavice 2004).

Si se mira los valores de dureza del material original se tiene que la dureza del Cr-Ni es significativamente inferior a la de los demás materiales, mientras que el Cr-Co es el que presenta una mayor dureza. Estas diferencias son corroboradas mediante el estudio estadístico posterior (5.3.1; apartado a).

Lógicamente estas diferencias de dureza son intrínsecas de los materiales y dependen de factores tales como la microestructura. Hechos como la formación de una solución sólida sustitucional, la presencia de intermetálicos o la distribución de las fases cristalográficas van a influir en los valores de dureza. No obstante, esto no es el motivo de esta tesis ya que lo que se quiere estudiar es el efecto del cepillado con y sin pasta dental.

El estudio estadístico también nos confirma que estas diferencias de dureza entre los materiales originales se mantienen después del cepillado (5.3.1; apartado b). Este hecho es lógico ya que los incrementos de dureza producidos por la abrasión son muy pequeños.

Uno de los puntos más importantes para las hipótesis que hemos formulado en un principio es que la estadística (5.3.1; apartado c) nos confirma que los incrementos de dureza que se producen en el titanio, Cr-Ni y Cr-Co durante el cepillado presentan diferencias significativas.

También se observa que la aleación Cr-Ni es la que experimenta un mayor endurecimiento durante el ensayo de cepillado (5.3.1; apartado c). Desde un punto de vista metalúrgico es lógico ya que para una fuerza determinada (250g) y un abrasivo

determinado, el material más blando será el que sufrirá un mayor deterioro y, por tanto, una mayor deformación plástica.

Otro punto que merece destacar es que los incrementos de dureza producidos en los ensayos sin pasta dental no son estadísticamente significativos (5.3.1; apartado e). Esto quiere decir que el endurecimiento superficial observado durante el cepillado es consecuencia de los abrasivos existentes en las pastas dentales.

El resto de las conclusiones del estudio estadístico (apartados d, f, g y h) no aportan datos relevantes para los objetivos propuestos en un inicio. En estos apartados, el estudio estadístico compara los valores de incremento de dureza entre diferentes materiales. Estos datos se pueden relacionar con la capacidad que tiene un material en endurecerse por la deformación plástica. Lógicamente el material mas blando (Cr.Ni) es el que tiene una mayor capacidad de endurecimiento (velocidad de endurecimiento). Dicho en otras palabras, la pasta dental tendrá una influencia mayor sobre un material blando que sobre uno mas duro.

Si mediante un microscopio electrónico de barrido se observan las superficies metálicas una vez ensayadas se puede comprobar que las partículas abrasivas (Al_2O_3 o SiO_2) han dañado las superficies metálicas (Fig. 5.5 a y 5.5 b). La superficie refleja que el mecanismo que ha tendido lugar es el conocido como desgaste por tercer cuerpo (Bayer R.G.1994).

Si observamos las micrografías de SEM, antes y después del ensayo, se obtiene que el ensayo de cepillado dental produce un daño superficial. Cuando se aprecian surcos o rayas procedentes de la abrasión se dice que es un mecanismo de desgaste por tercer cuerpo, es decir, hay dos materiales que friccionan entre sí, cerdas del cepillo y el material de restauración; pero necesita un tercer cuerpo, que en este caso al abrasivo de la pasta dental, para producir el daño.

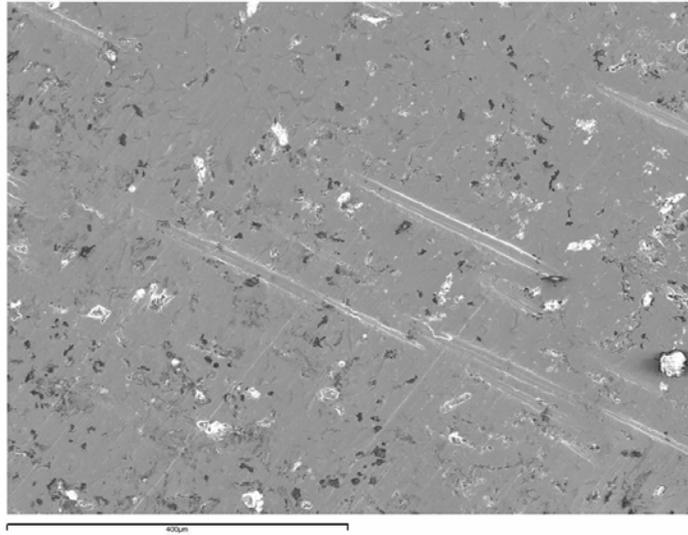


Fig. 5.5 a.- Ensayo Cr-Co con pasta Colgate Blanqueador

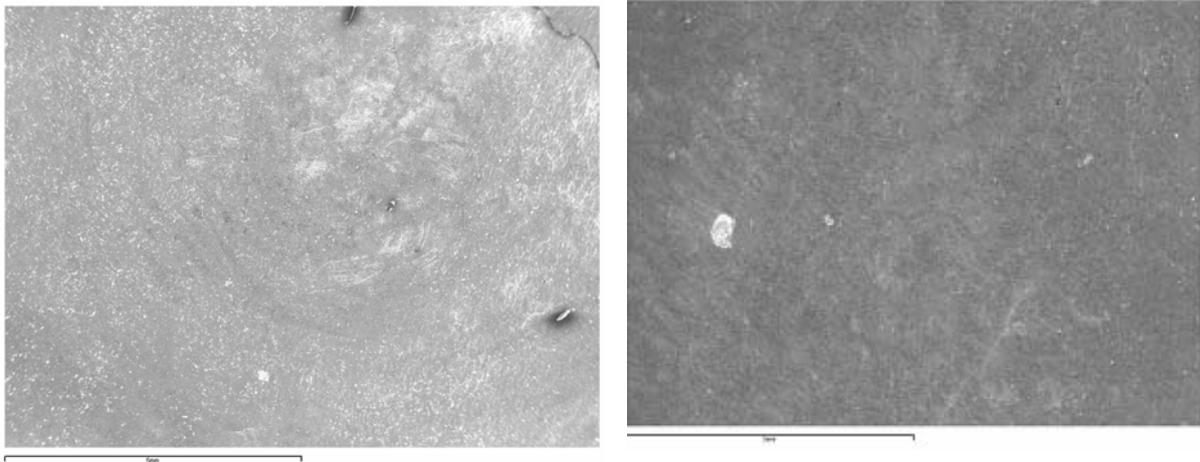


FIG. 5.5 b.- Ensayo Cr-Ni con Pasta Colgate Bugs Bunny. Se observa levemente la erosión circular producida por el movimiento circular del cepillo eléctrico.

La constatación que hay un daño superficial concuerda con los datos obtenidos en el ensayo de microdureza. Aunque es algo subjetivo, si comparamos las micrografías del aspecto superficial de las muestras ensayadas con pasta de RDA 114 presentan un mayor daño que las ensayadas con pasta RDA 50. Evidentemente para tener una mayor constatación de este fenómeno habría que acompañar dichas micrografías con medidas de rugosidad.

Tal como se comentó en un principio, este trabajo está enfocado en evaluar cómo afecta este endurecimiento superficial producido por el cepillado dental en las propiedades de corrosión ya que dichas propiedades y la liberación de iones están íntimamente ligadas. Un aumento de la corrosión debe producir una mayor liberación de iones al medio y potencialmente producir problemas alérgicos o de toxicidad.

Evidentemente existe otro campo de estudio importante que sería el efecto que puede producir los residuos sólidos o *debris* resultantes de la abrasión. La ingesta de estos residuos puede tener consecuencias clínicas. La evaluación de la pérdida de material, y estudio de los mecanismos de desgaste son motivo de otro estudio que se está realizando en paralelo.

5.5. CONCLUSIONES.

- 1.** La dureza del Cr-Ni es significativamente inferior a la de los demás materiales, mientras que el Cr-Co es el que presenta una mayor dureza.
- 2.** Los incrementos de dureza que se producen en el titanio, Cr-Ni y Cr-Co durante el cepillado presentan diferencias significativas. Por tanto, el cepillado y el abrasivo en especial provocan ligeras deformaciones plásticas en el material que hacen aumentar su dureza superficial.
- 3.** La aleación Cr-Ni es la que experimenta un mayor endurecimiento durante el ensayo de cepillado lógicamente por que es el material más blando.
- 4.** El ligero endurecimiento superficial observado durante el cepillado son consecuencia de los abrasivos existentes en las pastas dentales más que el cepillo dental.

VI. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA CORROSIÓN.

6.1. MATERIAL Y METODO EXPERIMENTAL.

6.1.1. CELDA ELECTROQUIMICA.

De acuerdo con la norma ASTM G-61 se diseñó el experimento para la evaluación de la corrosión. El esquema eléctrico usado para medir los parámetros electroquímicos se muestra en la Fig. N°.6.1. La celda electroquímica tiene una capacidad aproximada de 0,250 l y se utilizó una vasija de vidrio adaptada para poner los electrodos. En todos los casos, antes de los ensayos, se selló la celda con Parafilm™ para evitar la evaporación al medio fisiológico. Como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de calomelanos (Ag/AgCl, Vidrafoc) el cual tiene un potencial de + 0,2415 v respecto al electrodo de referencia de hidrógeno a 37°C. Como electrodo auxiliar o contra electrodo se utilizó uno de platino con un área de 240 mm². Este electrodo auxiliar es necesario para cerrar el circuito eléctrico y debe ser inerte al electrolito utilizado. Por este motivo se suelen utilizar electrodos de platino o grafito. La distancia entre el electrodo de referencia y la muestra fue de 25 mm y la relación de superficies ánodo / cátodo fue igual a uno. En la Fig. 6.2. Se muestra una fotografía del dispositivo experimental utilizado.

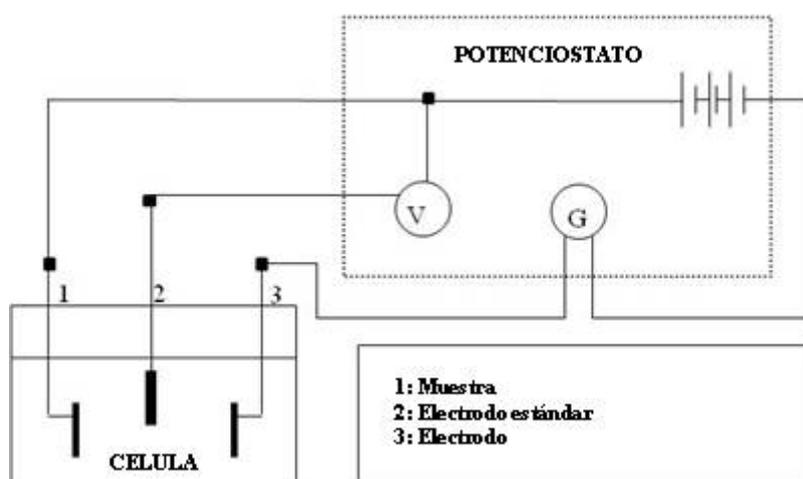


Fig. n° 6.1. Esquema eléctrico de configuración utilizado para medir los parámetros electroquímicos.

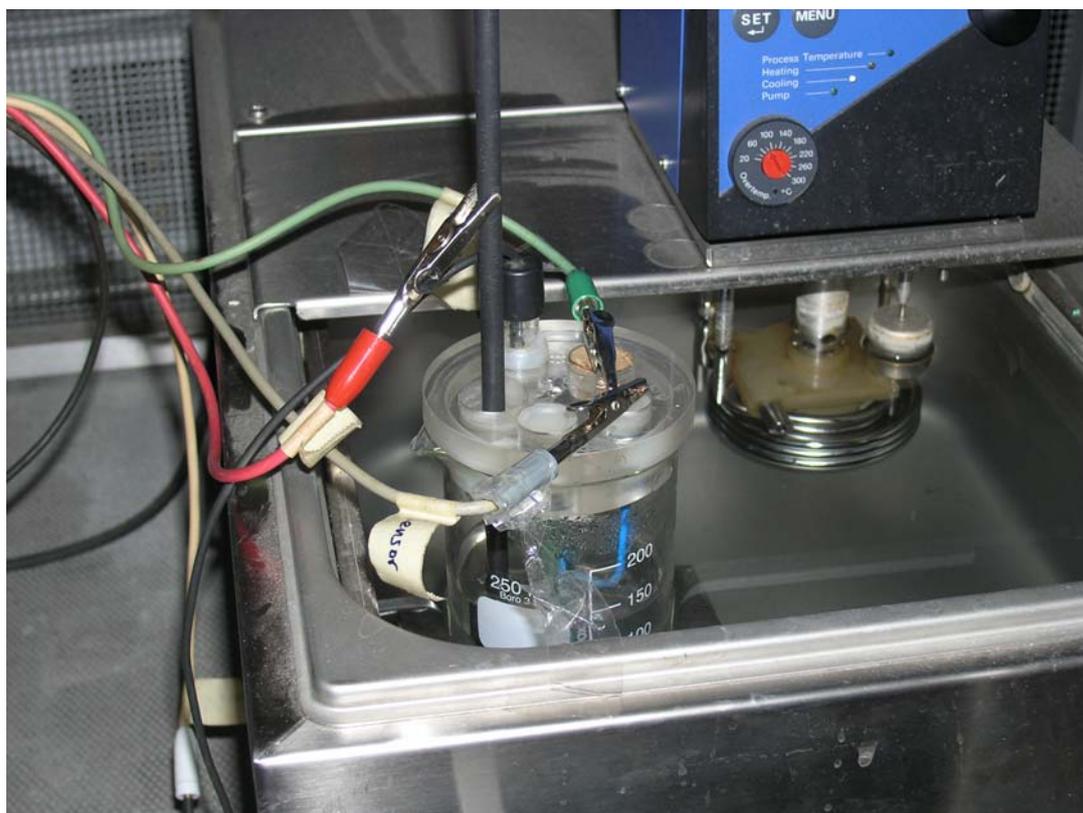


Fig. 6.2. Celda electroquímica utilizada parcialmente sumergida en un Baño termostático

6.1.2. ELECTROLITO.

El electrolito empleado para llevar a cabo los estudios electroquímicos ha sido la solución de Hank's (Hannk's Balance Salt Solution, HBSS, Sigma, Reino Unido) a temperatura de $37^{\circ}\text{C} \pm 0,1$ y a un pH de 6.7. Para evitar la contaminación del medio de trabajo, tanto las muestras como los electrodos empleados se limpiaban con agua bidestilada y se secaban al aire antes de sumergirlos en el fluido.

La composición del electrolito utilizado se detalla en la tabla 6.1. Este electrolito se seleccionó por ser una solución comercial con contenidos iónicos similares a los del plasma humano y ser la recomendada por las normas internacionales para este tipo de ensayos (ISO 10993-15:2000).

Componente Inorgánico	Composición (g/dm ³)
K ₂ HPO ₄	0.20
KCl	1,20
KSCN	0.33
Na ₂ HPO ₄	0.26
NaCl	0.70
Na HCO ₃	1.50
UREA	1.50
Acido láctico	Hasta pH : 6.7

Tabla N° 6.1. Composición química de la solución de Hank's (Hank 1976).

6.1.3. PREPARACION DE LAS MUESTRAS.

La metodología de preparación de muestras fue común a todas las técnicas electroquímicas empleadas. La preparación de las muestras consistía, básicamente, en realizar una unión eléctrica de la muestra con un hilo conductor, y sellar dicha conexión, para poder cerrar un circuito eléctrico con los aparatos de medida. Para ello se siguieron los pasos descritos a continuación:

1. La cara del disco que se emplea para realizar la conexión eléctrica se pule con papel de esmeril de SiC del número 600.
2. Se lava el disco en ultrasonidos con acetona durante 15 min y con agua destilada durante otros 15 min. Se seca el disco al aire.
3. Para asegurar el contacto mecánico entre el cable y el disco, se pegan con una gota de Loctite (Fig.6.3).
4. Se pinta la superficie en contacto con el hilo de cobre con plata coloidal, para garantizar un buen contacto eléctrico.

5. Se aísla el contacto eléctrico, así como las caras del disco que no se desean ensayar, con un recubrimiento de cera que consiste en una mezcla en fase líquida de Colophony (Fluka, Alemania) y Beeswax (Fluka, Alemania) en una proporción 1:3 p/p. Esta cera es aislante e inerte en el ambiente de trabajo.

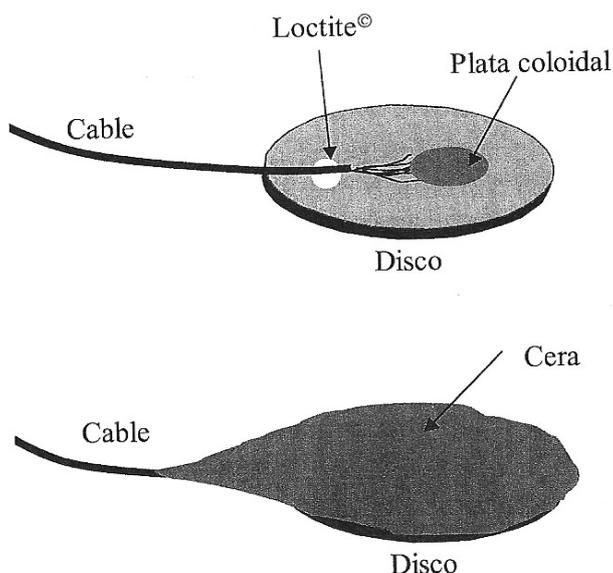


Fig.6.3. Representación esquemática de la conexión eléctrica y mecánicas de las muestras, así como del recubrimiento aplicado como aislante de la conexión.

6.1.4. ENSAYOS DE CIRCUITO ABIERTO.

Los ensayos de circuito abierto (E vs t) se llevaron a cabo de acuerdo a la norma ASTM G31-90. El potencial electroquímico o natural de corrosión (E_{corr}) se midió durante el ensayo cuando se comprobó que la variación de potencial máxima en media hora no era superior a ± 3 mv.

Los valores elevados de potencial libre (E_{corr}) significan que el material presenta una gran resistencia a la corrosión mientras que valores bajos implica que el material es susceptible a la corrosión.

La variación de los potenciales en circuito abierto fue controlada por un escáner y multímetro digital de resistencia Voltalab PGZ 301, Radiometer Medical ApS France, conectado a un ordenador, desde donde se controla todo el ensayo, mediante un programa informático llamado Volta master 4 (Fig. 6.4).

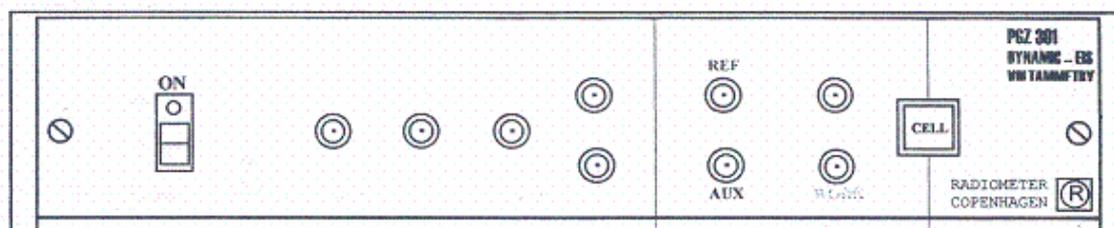


Fig. 6.4. Imagen y esquema del potenciómetro Voltalab PGZ 301.

El ensayo consiste en controlar la diferencia de potencial que se establece entre el electrodo de referencia de Ag/AgCl y la muestra de una forma espontánea. Tal como se comentó anteriormente estos ensayos se realizaron a temperatura ambiente a 37 °C y en una solución de Hank's (Saliva artificial).

6.1.5. ENSAYOS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA (VC).

Se obtuvieron curvas de voltametría cíclica de los materiales estudiados de acuerdo con el método descrito en la norma ASTM G61-86. Básicamente consiste en la imposición de un potencial eléctrico que varía con el tiempo que genera un paso de una corriente entre la muestra y el contra electrodo de platino. El potencióstato generador de la rampa de potenciales y el software empleados son los mismos del apartado 6.1.4.

El potencial máximo al que se puede llegar cambia dependiendo del tipo de material con el que se realiza el ensayo. Después de hacer varias pruebas se establecieron los siguientes límites de potencial para cada uno de los materiales del experimento:

- Titanio: de -300 a 3000 mv.
- Cromo Níquel: de - 300 a 1000 mv.
- Cromo Cobalto: de - 300 a 1200 mv.

En el caso de los ensayos de potencial cíclico se aplicó una rampa de voltaje de pendiente 1 mv/s en la dirección más noble entre la muestra y el electrodo de referencia y se registró el valor de corriente que circulaba entre la muestra y el electrodo auxiliar.

Se ensayaron cinco muestras de cada aleación (Cr-Ni, Cr-Co, Ti) para los ensayos de potencial libre y voltametría cíclica. De los ensayos de potencial libre se obtuvieron los valores de E_{nat} mientras que de los ensayos de voltametría cíclica los valores de densidad de corriente crítica (i_{cr}), densidad de corriente pasiva (i_p), potencial de corrosión (E_{corr}) y potencial crítico de picadura (E_{cp}).

6.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES.

Tal como se comentó anteriormente se ensayaron 5 muestras por cada material de estudio. Para facilitar la discusión de resultados se ha resumido todos los resultados en la tabla 6.2. Los valores de la tabla 6.2 son la media aritmética resultante de los cinco ensayos. Posteriormente se ha realizado un estudio estadístico para saber si las diferencias observadas son estadísticamente significativas. También se ha incluido los valores de microdureza expuestos en el capítulo 5 con el fin de poder saber si existe alguna relación entre los valores de dureza y los parámetros electroquímicos obtenidos.

6.2.1. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE CIRCUITO ABIERTO Y VOLTAMETRÍA CÍCLICA.

Alloys	Microhard (HVN)	E_{nat} (V)	I_{cr} ($\mu A/cm^2$)	i_p ($\mu A/cm^2$)	E_{corr} (mV)	E_{cp} (mV)
Ti Sin pasta	480.5 \pm 8.2	0.024 \pm 0.008	0.85 \pm 0.12	0.68 \pm 0.09	-20.1 \pm 1.3	+555,6 \pm 52.3
Ti raspado RDA 50	499.0 \pm 5.7	0.022 \pm 0.008	1.02 \pm 0.30	0.78 \pm 0.12	-30.3 \pm 2.1	+549 \pm 32.1
Ti raspado RDA 52	503.2 \pm 1.2	0.020 \pm 0.006	1.15 \pm 0.12	0.82 \pm 0.15	-32.5 \pm 4.2	+540.8 \pm 30.2
Ti raspado RDA 80	510.2 \pm 2.4	0.019 \pm 0.003	1.19 \pm 0.09	0.85 \pm 0.03	-35.4 \pm 2.1	+536.7 \pm 17.1
Ti raspado RDA 114	515.6 \pm 2.9	0.016 \pm 0.005	1.21 \pm 0.02	0.90 \pm 0.02	-41.0 \pm 2.0	+530.0 \pm 8.2

Tabla N° 6.2. Parámetros de la corrosión analizados para el metal titanio con diferentes dentífricos.

Alloys	Microhard (HVN)	E_{nat} (V)	I_{cr} ($\mu A/cm^2$)	i_p ($\mu A/cm^2$)	E_{corr} (mV)	E_{cp} (mV)
Cr-Co Sin pasta	527.8 \pm 8.8	-0.121 \pm 0.001	1.11 \pm 0.10	0.80 \pm 0.03	-45.6 \pm 0.9	+443.6 \pm 7.1
Cr-Co-raspado RDA 50	543.2 \pm 6.2	-0.223 \pm 0.009	1.21 \pm 0.12	0.90 \pm 0.07	-52.3 \pm 1.2	+343.5 \pm 8.1
Cr-Co raspado RDA 52	545.0 \pm 1.3	-0.225 \pm 0.002	1.31 \pm 0.20	0.95 \pm 0.05	-55.3 \pm 1.4	+312.3 \pm 8.0
Cr-Co raspado RDA 80	550.1 \pm 3.4	-0.235 \pm 0.003	1.43 \pm 0.19	0.99 \pm 0.01	-62.1 \pm 0.9	+301.1 \pm 3.5
Cr-Co raspado RDA 114	559.2 \pm 5.9	-0.289 \pm 0.005	1.56 \pm 0.21	1.10 \pm 0.08	-71.3 \pm 0.9	+298.6 \pm 10.1

Tabla N° 6.3. Parámetros de la corrosión analizados para la aleación Cr-Co con diferentes dentífricos.

Alloys	Microhard (HVN)	E_{nat} (V)	I_{cr} ($\mu A/cm^2$)	i_p ($\mu A/cm^2$)	E_{corr} (mV)	E_{cp} (mV)
Cr-Ni Sin pasta	320.5 \pm 10.1	-0.130 \pm 0.002	1.90 \pm 0,03	1.00 \pm 0.12	-100.1 \pm 0.9	+90.3 \pm 2.3
Cr-Ni raspado RDA 50	339.6 \pm 6.2	-0.144 \pm 0.005	1.99 \pm 0,04	1.20 \pm 0.09	-110.2 \pm 1.3	+78.8 \pm 10.1
Cr-Ni raspado RDA 52	340.2 \pm 3.1	-0.158 \pm 0.012	2.08 \pm 0,02	1.25 \pm 0.04	-125.6 \pm 2.0	+69.7 \pm 9.3
Cr-Ni raspado RDA 80	351.6 \pm 2.4	-0.168 \pm 0.010	2.14 \pm 0,05	1.30 \pm 0.01	-130.3 \pm 2.5	+60.0 \pm 6.2
Cr-Ni raspado RDA 114	370-0 \pm 1.2	-0.171 \pm 0.009	2.30 \pm 0,04	1.33 \pm 0.02	-134.6 \pm 1.7	+58.6 \pm 5.4

Tabla N° 6.4. Parámetros de la corrosión analizados para la aleación Cr-Ni con diferentes dentífricos.

6.2.2. ESTUDIO ESTADISTICO.

Los análisis estadísticos se realizaron con el software (SPSS Inc, Chicago, IL, USA). Una Anova de dos vías fue empleada para analizar estadísticamente los resultados; Los valores de densidad de corriente crítica (i_{cr}), densidad de corriente pasiva (i_p), potencial de corrosión (E_{corr}) y potencial crítico de picadura (E_{cp}). La significancia estadística se estableció a un nivel de probabilidad de 0,05

Debido a la excelente sensibilidad del potencióstato utilizado en el trabajo experimental hace que los resultados de la Tabla 6.2 tengan una precisión altísima ($P=$ valor del Anova $P=0,003$) después de todos los ensayos realizados. La sensibilidad para los potenciales son de $\pm 0.1\text{mV}$ y para los valores de densidad de corriente de 0.01 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)

Por tanto, de la tabla 6.2 se puede concluir:

- a) Los valores de potencial natural de corrosión no presentan diferencias estadísticamente significativas entre los diferentes cepillados dentales. Aunque sí se puede apreciar una tendencia a que a mayor abrasividad este potencial va en aumento.
- b) Los valores de la densidad de corriente i_{corr} son todos entre ellos estadísticamente significativos y van creciendo al ir aumentando la abrasividad de la pasta dental, es decir va aumentando la corriente que pasa por unidad de superficie al ir aumentando la microdureza que presenta el titanio.
- c) De la misma manera pasa con la densidad de corriente pasiva, la cual aumenta de manera estadísticamente significativa con el aumento de la microdureza del metal.

- d) El potencial de corrosión disminuye con el aumento de la microdureza del titanio y son en todos los casos al ser comparados entre sí estadísticamente significativos.

- e) De la misma manera que en caso anterior se produce una disminución del potencial a medida que aumenta la microdureza y parece que sigue una ley proporcional con el aumento de dureza.

Las Tablas 6.3 y 6.4 han sido también revisadas y las 5 conclusiones que han sido comentadas anteriormente para el titanio sirven ahora para el Cr-Co de la Tabla 6.3 y para el Cr-Ni de la Tabla 6.4.

Se puede comentar que todos los parámetros microdurezas, potenciales y densidades de corrientes que están calculados para todos los materiales son estadísticamente diferentes entre ellos. Mostrando diferencias superiores en todos los casos con una $p < 0.03$.

Un caso excepcional se observa en la i_p , E_{corr} , E_{cp} del Cr-Ni cepillado con RDA80 y RDA114 donde en ningún caso se aprecian diferencias estadísticamente significativas.

6.3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

6.3.1. COMPORTAMIENTO DE LA CORROSION DE LOS MATERIALES ENSAYADOS SIN PASTA DENTAL.

Puesto que en este apartado, el efecto de la pasta dentífrica no tiene lugar, el diferente comportamiento de la corrosión vendrá condicionado por factores tales como: la composición química, microestructura o acabado superficial.

Para una mayor claridad, de las tablas 6.2-6.4 se han extraído los resultados obtenidos para los ensayos realizados sin pasta dentífrica y se detallan a continuación.

Alloys	Microhard (HVN)	E_{nat} (V)	I_{cr} ($\mu A/cm^2$)	i_p ($\mu A/cm^2$)	E_{corr} (mV)	E_{cp} (mV)
Ti	480.5 \pm 8.2	0.024 \pm 0.008	0.85 \pm 0.12	0.68 \pm 0.09	-20 \pm 1.3	+555.6 \pm 52.3
Cr-Co	527.8 \pm 8.8	-0.121 \pm 0.001	1.11 \pm 0.10	0.80 \pm 0.03	-45.6 \pm 0.9	+443.6 \pm 7.1
Cr-NI	320.5 \pm 10.1	-0.130 \pm 0.002	1.90 \pm 0,03	1.00 \pm 0.12	-100 \pm 0.0	+90.3 \pm 2.3

Tabla 6.5.- Parámetros de la corrosión analizados para las aleaciones ensayadas sin la presencia de pasta dentífrica.

En términos generales, si analizamos la densidad de corriente (i_{cr}) existente cuando se produce la rotura de la capa de óxido protectora o cuando aparece una corrosión localizada o pitting, se puede afirmar que cuanto mayor es la densidad de corriente más propenso será la aleación al fenómeno de la corrosión.

Dicho con otras palabras, si por algún agente externo (fricción, contacto con otros metales con diferente electronegatividad, etc) se produce la rotura de la capa protectora del óxido superficial, los materiales que tengan elevadas corrientes anódicas se disolverán con mayor facilidad. Es decir, el paso de los iones metálicos al medio será mayor ($M \rightarrow M^{+n} + ne^-$).

De acuerdo con estas afirmaciones, si se observa los valores de densidad de corriente encontrados experimentales para los materiales iniciales se tiene que el titanio cp es el que presenta menor valor ($0,85\mu\text{A}/\text{cm}^2$) en comparación con el Cr-Co ($1,11\mu\text{A}/\text{cm}^2$) y el Cr-Ni ($1,90\mu\text{A}/\text{cm}^2$). Este hecho concuerda con la bibliografía ya que el titanio es uno de los materiales utilizados en aplicaciones biomédicas con mayor resistencia a la corrosión.

Por otro lado, si analizamos los valores de densidad de pasivado (i_p), podemos decir que cuanto menor es el valor de la densidad de pasivado más fácil será restaurar dicha capa protectora y, por tanto, de repasivarse. Interesa que las aleaciones tengan la capacidad de regenerar la capa protectora una vez que ésta ha sido rota por algún motivo. Al igual que antes el titanio es el que presenta el valor más bajo ($0,68\mu\text{A}/\text{cm}^2$) en frente los $0,80\mu\text{A}/\text{cm}^2$ del Cr-Co y $1,0\mu\text{A}/\text{cm}^2$ del Cr-Ni.

Por tanto, por un lado es importante que el material no presente corrosión localizada (E_{cp} elevada) pero por otro lado, también es muy importante que una vez se haya producido la picadura, el material tenga la capacidad de regenerar dicha capa.

La excelente resistencia a la corrosión del titanio es debido a la formación de una capa de óxido superficial muy fina, estable, continua y adherente. El titanio tiene gran afinidad por el oxígeno, de tal forma que la capa de óxido se forma rápidamente y de forma espontánea cuando el titanio entra en contacto con el aire o la humedad. Está referenciado que si el titanio entra en contacto con trazas de oxígeno a nivel de ppm dicha capa ya se forma (Rodney Boyer y cols. 1994).

La rotura de dicha capa protectora se produce en ambientes fuertemente agresivos como en medios oxidantes (ácido nítrico) o reductores (haluros). Lógicamente estas condiciones nunca se van a presentar en boca. Por el contrario si que existe algún autor (Craig, B. D. y cols 1992) que reporta que cuando el titanio está sometido en condiciones de desgaste continuo con otro metal, esta capa no se repasiva con tanta

facilidad favoreciendo la corrosión. Por este motivo y tal como se dijo en el capítulo 3 de objetivos e hipótesis, el cepillado dental podría ser un acelerante de la corrosión.

Finalmente, tanto los valores de densidad de corriente (i_p , i_{cr}) como los de potencial (E_{cp}) señalan que la aleación Cr-Ni es la que presenta una menor resistencia a la corrosión.

Independientemente de la composición química y de las características superficiales de cada aleación, la diferencia de comportamiento de la corrosión entre el titanio, Cr-Ni y Cr-Co se puede justificar con la microestructura presente en cada caso.

Si se observan las micrografías de microscopía óptica de la Fig. 6.5, se ve que la aleación Cr-Ni está formada por una estructura dendrítica típica de los materiales obtenidos por colada. También se observa una microestructura de tipo eutéctico formada por una mezcla irregular de γ y σ . En presencia de un líquido, en este caso saliva artificial, la existencia de láminas eutécticas distribuidas al azar favorece la formación de micropilas. La fase más electronegativa se comportará como ánodo y, por tanto, tenderá a disolverse con el tiempo mientras que la fase más electropositiva actuará como cátodo. La fina distribución de γ y σ , provoca que el ataque tenga lugar en muchos sitios a la vez favoreciendo la corrosión localizada.

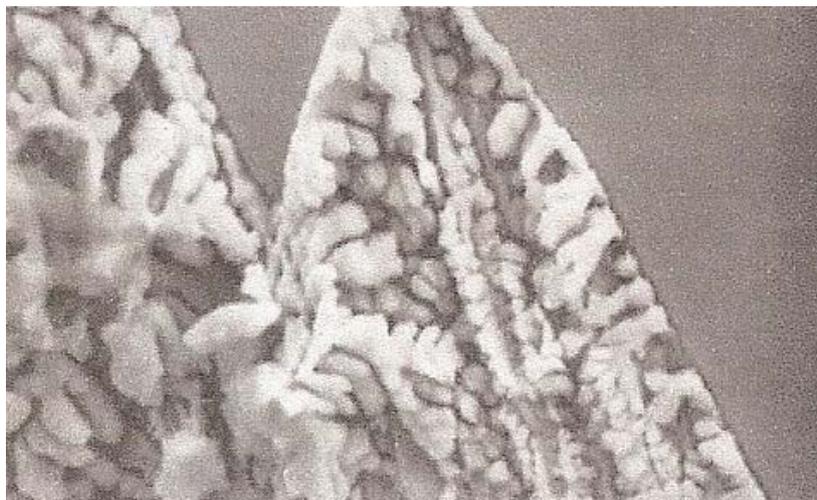


Fig.6.5.- Estructura dendrítica de la aleación Cr-Ni

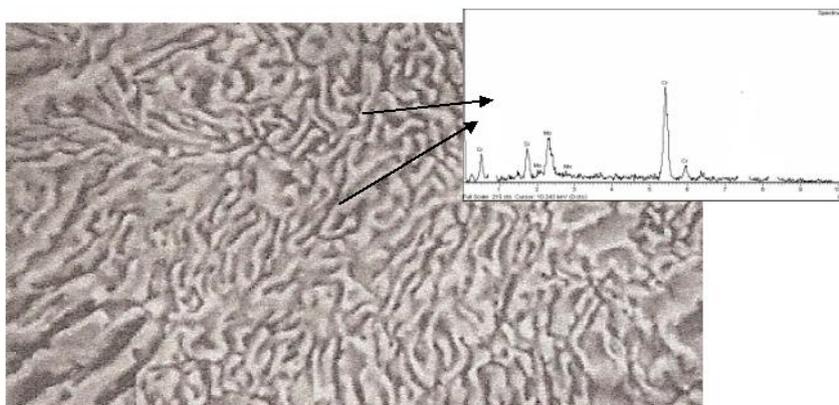


Fig. 6.6.- Microestructura eutéctica formada por Cr y Ni.

La Fig.6.6 confirma este fenómeno. El aspecto superficial de la muestra después del ataque electroquímico muestra como una fase se ha disuelto preferencialmente dando lugar a una morfología parecida a una esponja. Si realizamos un análisis químico puntual mediante la técnica de EDS se demuestra que la composición química de las zonas más externas son ricas en cromo.

Por el contrario, si analizamos las micrografías del Ti Cp y de la aleación Cr-Co vemos que están formados por una sola fase, capítulo 4 apartado 4,3. En el caso del titanio, por una fase α de estructura cristalográfica hexagonal compacta, mientras que la aleación Cr-Co por una fase ξ de estructura cristalográfica tetragonal.

La homogeneidad química y el hecho de que sólo exista una sola fase justifican que tengan una mayor resistencia a la corrosión con respecto al Cr-Ni. En estas aleaciones monofásicas, los límites de grano se podrían comportarse como zonas anódicas ya que son las zonas donde existe un mayor desorden atómico, pero lógicamente no es nada comparable con la microestructura eutéctica comentada anteriormente.

Aunque es conocido el hecho de que la adición de cromo en el níquel favorece la formación de una capa de óxido superficial que protege a la aleación, sigue siendo la aleación que presenta un peor comportamiento a corrosión. En la bibliografía está referenciado que un contenido en cromo entre un 16 y un 27% proporciona una buena resistencia a la corrosión. Por el contrario, cuando el contenido se sitúa por debajo de estos valores, la aleación no tiene una buena capacidad de formar una capa de óxido continua y adherente (Lucas, L. C., Lemons, J. E.1992).

6.3.2. COMPORTAMIENTO DE LA CORROSIÓN DE LOS MATERIALES ENSAYADOS CON PASTA DENTAL.

6.3.2.1. Efecto del acabado superficial.

Existe otro fenómeno que puede influir en gran medida sobre los resultados de corrosión. Los defectos tipo poros o rechupes pueden tener una influencia negativa. Es conocido que durante el proceso de solidificación pueda haber gases en su interior provocando la formación de huecos o la formación de rechupes al contraerse el material al pasar del estado líquido al sólido.

Este hecho se ha constatado en alguna muestra ensayada que ha presentado una gran variabilidad de resultados. Por ejemplo en la Fig. 6.7a, b. se muestra el aspecto superficial de una aleación cromo-níquel después del ensayo de desgaste por cepillado dental.

En este caso se trata de el aspecto superficial de una aleación Cr-Ni ensayada con la pasta dentrifica **Rembrandt**[®], con un RDA de 52. Se puede apreciar la existencia de un poro en la superficie que ha sido rellenado posteriormente con restos de pasta dentífrica. Mediante EDS, el análisis químico del residuo presente en su interior muestra un gran contenido de aluminio y oxígeno. Si tenemos en cuenta la composición química del dentífrico usado, vemos que el abrasivo es precisamente alúmina de formula estequiométrica Al_2O_3 . La presencia de estos poros y residuos favorece la corrosión diferencial formándose pequeñas micropilas.

En la Fig. 6.8 a, b también se presenta un caso similar. Dicha micrografía corresponde al Cr-Ni ensayado con la pasta dentrifica **Colgate Total**[®] con un RDA 80 y como material abrasivo sílica hidratada.

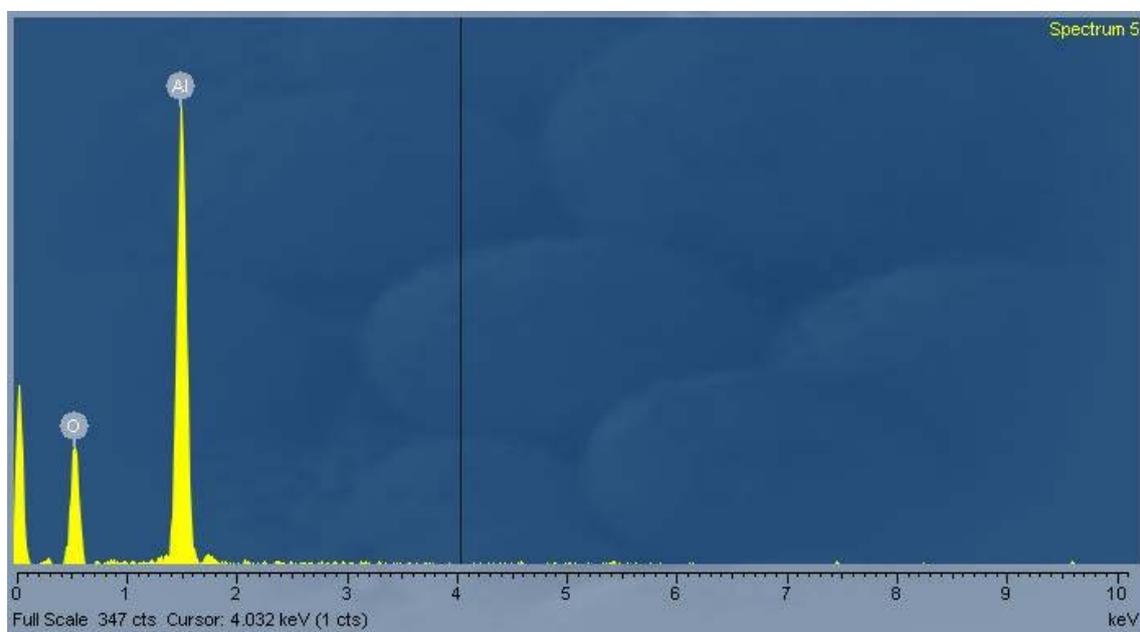
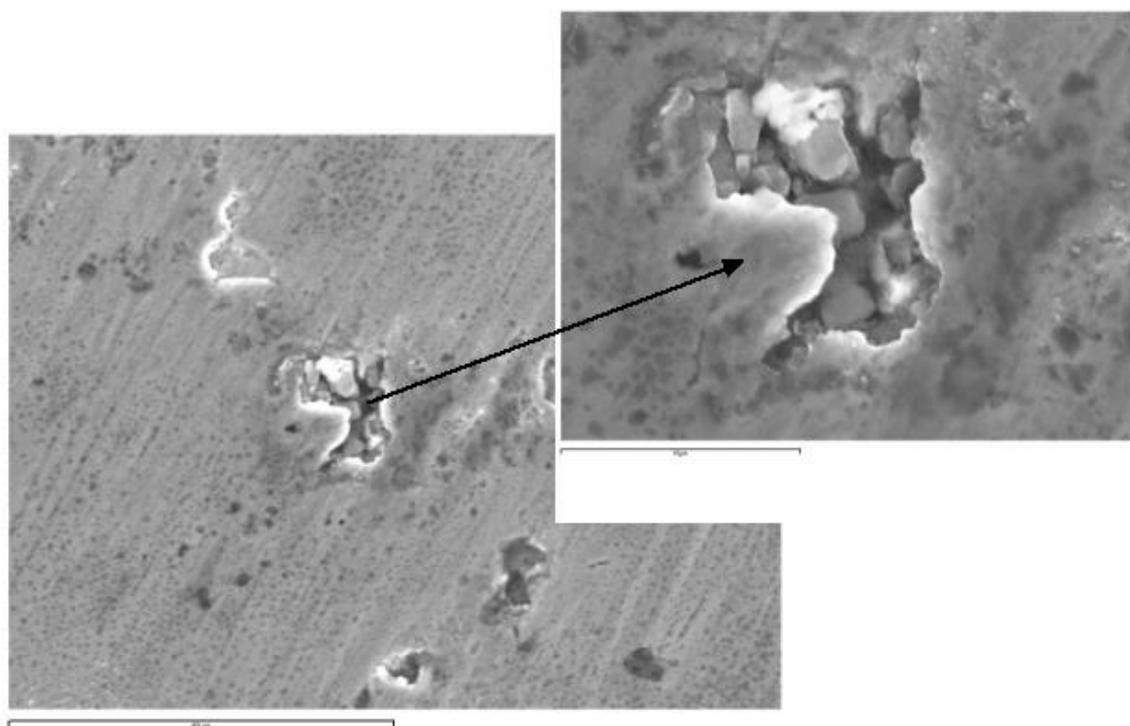


FIG. 6.7.- a) Micrografía de SEM donde se aprecia un defecto de solidificación. FIG 6.7.- b) Espectro de rayos x (EDS) donde se muestra la composición química del residuo presente en el interior del defecto.

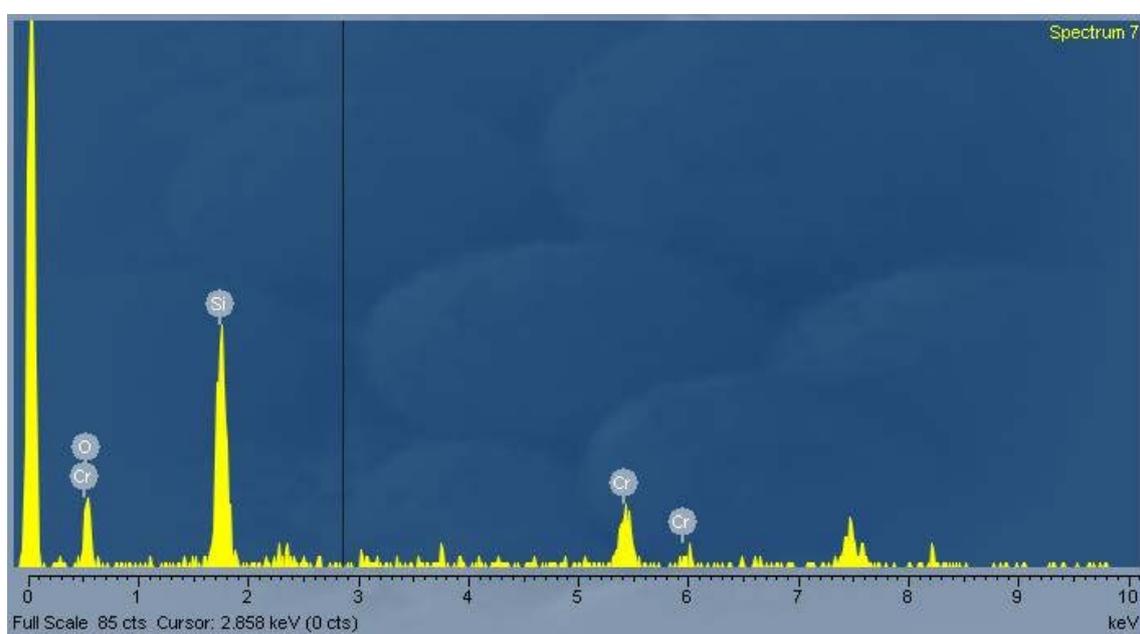
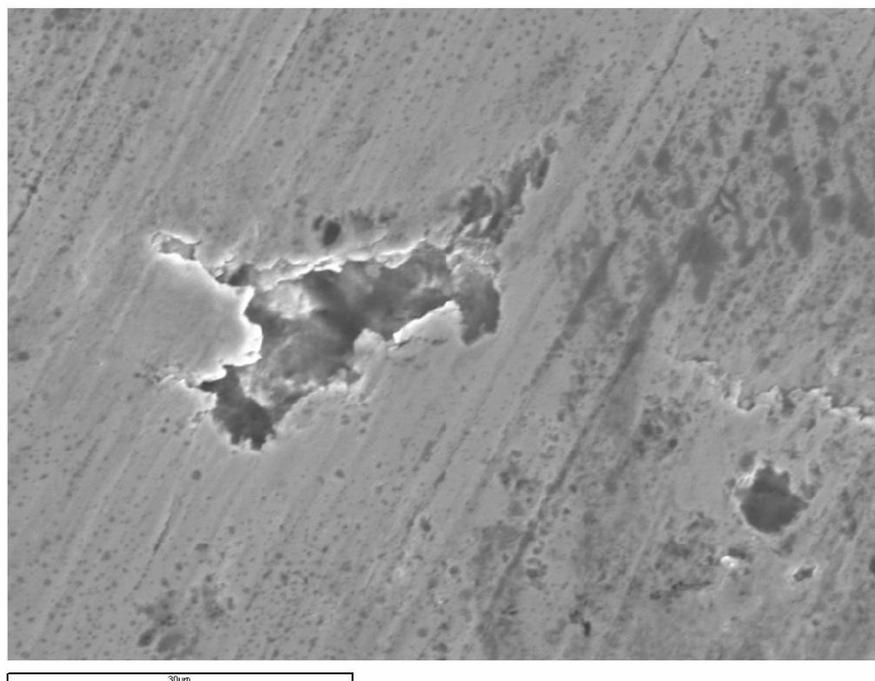


Fig.6.8.- a) Micrografía de SEM donde se aprecia un defecto de solidificación. Fig. 6.8 b) Espectro de rayos x (EDS) donde se muestra la composición química del residuo presente en el interior del defecto.

Un buen acabado superficial (aspecto pulido y la ausencia de defectos de solidificación mejoran el comportamiento de estos materiales a corrosión).

6.3.2.2. Efecto del desgaste superficial producido por el cepillado dental.

Al igual que el apartado anterior, si nos fijamos en los valores de i_{corr} y E_{corr} con respecto a las muestras ensayadas con diferentes pastas, se observa que en términos generales a medida que aumenta la abrasividad de la pasta dental aumenta los valores de densidad de corrosión. Independientemente del tipo de material, estos resultados parecen indicar que el desgaste producido por la acción del cepillado dental disminuye la resistencia a la corrosión de los materiales. Los estudios estadísticos confirman este hecho ya que las diferencias obtenidas son estadísticamente significativas.

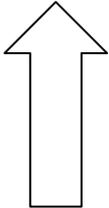
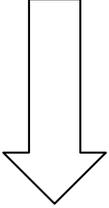
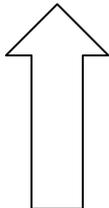
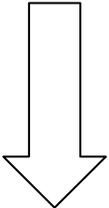
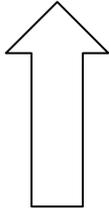
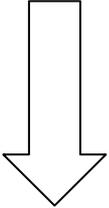
Materiales	Dureza	I_{cr}		E_{corr}	
Ti raspado RDA 50	499,0±5.7	1,02±0.30		-30.3±2.1	
Ti raspado RDA 52	503,2±1.2	1,15±0.12		-32.5±4.2	
Ti raspado RDA 80	510,2±2.4	1,19±0.09		-35.4±2.1	
Ti raspado RDA 114	515,6±2.9	1,21±0.02		-41.0±2.0	
Cr-Co raspado RDA 50	543,2±6.2	1,21±0.12		-52.3±1.2	
Cr-Co raspado RDA 52	545,0±1.3	1,31±0.20		-55.3±1.4	
Cr-Co raspado RDA 80	550,1±3.4	1,43±0.19		-62.1±0.9	
Cr-Co raspado RDA 114	559,2±5.9	1,56±0.21		-71.3±0.9	
Cr-Ni raspado RDA 50	339,6±6.2	1,99±0,04		-110.2±1.3	
Cr-Ni raspado RDA 52	340,2±3.1	2,08±0,02		-125.6±2.0	
Cr-Ni raspado RDA 80	351,6±2.4	2,14±0,05		-130.3±2.5	
Cr-Ni raspado RDA 114	370,0±1.2	2,30±0,04		-134.6±1.7	

Tabla 6.6.- Resumen y tendencias de los valores de i_{cr} y E_{corr} .

Este hecho también se ratifica si analizamos los valores de potencial de corrosión, E_{corr} . Cuanto mas pequeño es este valor menor será la resistencia a la corrosión. La estadística demuestra que el potencial de corrosión disminuye con el aumento del RDA de las pastas.

Para una mayor claridad, de las tablas 6.2, 6.3, y 6.4 del apartado de resultados experimentales se ha sacado la tabla 6.6 en donde se ha insertado unas flechas para visualizar de una forma más clara las tendencias de los valores. Esta tabla conjuntamente con el estudio estadístico demuestra que el aumento de dureza superficial, como consecuencia del desgaste, tiene una consecuencia directa sobre el comportamiento a corrosión.

También se podría pensar que este cambio de comportamiento a la corrosión fuera debido al cambio de rugosidad que experimenta el material después del ensayo. No obstante, esto no es así ya que los estudios de perfilometría realizados sobre estas mismas muestras demuestran que los cambios de rugosidad son prácticamente nulos. (Datos correspondientes a un trabajo de investigación que se está realizando).

6.4. CONCLUSIONES.

1. Los valores de la densidad de corriente i_{corr} , los valores de densidad de corriente pasiva i_p y los potenciales de corrosión E_{corr} . Las diferencias fueron estadísticamente significativas y van creciendo al ir aumentando la abrasión de la pasta dental.

Este hecho confirma una de la hipótesis formulada al principio de que el desgaste producido por la acción de la pasta dental disminuye la resistencia a corrosión de los tres materiales de restauración estudiados.

2. Independientemente de la composición química y de las características superficiales de cada aleación, la diferencia de comportamiento a la corrosión entre el Ti, Cr-Ni y Cr-Co original se puede justificar con la microestructura presente en cada caso. La falta de homogeneidad química, conjuntamente con la presencia de diferentes fases cristalográficas hace que la aleación Cr-Ni sea la que presente una mayor corrosión.

3. Existe otro fenómeno que influye en gran medida sobre los resultados de corrosión que es la presencia de defectos superficiales. Los defectos tipo poros, procedentes de los gases ocluidos, o los rechupes, procedentes de la contracción de volumen, originados durante el proceso de solidificación tienen una influencia negativa en la resistencia a la corrosión. La presencia de estos defectos puede originar una dispersión de resultados a la hora de realizar los estudios de caracterización electroquímica.

VII. ESTUDIO DE LA LIBERACIÓN DE IONES METALICOS.

7.1. MATERIAL Y METODO EXPERIMENTAL.

La técnica de espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS, del nombre en ingles Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry), es una variante de las técnicas de análisis por espectrometría de masas.

Es una técnica de análisis inorgánico que es capaz de determinar y cuantificar la mayoría de los elementos de la tabla periódica. Su principal característica es que posee unos límites de detección para la mayoría de los elementos de unas pocas ppb – ppm (partes por billón y partes por millón) que la hace ideal para el análisis de elementos traza.

La técnica de ICP-MS combina dos propiedades analíticas que la convierten en un potente instrumento en el campo del análisis de trazas multielemental. Por una parte obtiene una matriz libre de interferencias debido a la eficiencia de ionización del plasma de Argon y por otra parte presenta una alta relación señal-ruido característica en las técnicas de espectrometría de masas. La ICP-MS posee grandes ventajas tales como: alta precisión, bajos límites de detección y costes económicos razonables.

La muestra líquida es vaporizada e ionizada gracias a un plasma de Argon. Para introducir las muestras en el interior del plasma, se utilizó un nebulizador, en donde parte de la muestra líquida se transformó en un aerosol y se introdujo en el interior del plasma. Podríamos definir un plasma como un gas neutro, parcialmente ionizado. En el caso del plasma acoplado inductivamente el gas empleado fue argón. Las temperaturas que se consiguen en el interior del plasma son del orden de 8000 ° K. Debido a las altas temperaturas del plasma, la muestra se vaporiza y se ioniza parcialmente, generando parte de iones positivos de la mayoría de los elementos presentes en la muestra.

Finalmente, la identificación de estos iones se realiza mediante un espectrómetro de masas en donde son separados.

Los líquidos residuales de los ensayos de desgaste fueron recogidos en recipientes estancos para evitar que partículas u otro tipo de contaminantes pudieran afectar a los análisis de los iones metálicos liberados producidos por el cepillado dental. Se realizaron sólo en el minuto 420, es decir al finalizar el proceso.

Una vez se acabaron los ensayos de desgaste para cada uno de los tipos de pastas utilizadas se extrajeron 10 ml de solución para analizar la presencia de iones metálicos. El contenedor fue protegido completamente para que ninguna impureza interfiriera con los resultados tal como se muestra en la Fig. 7.1.

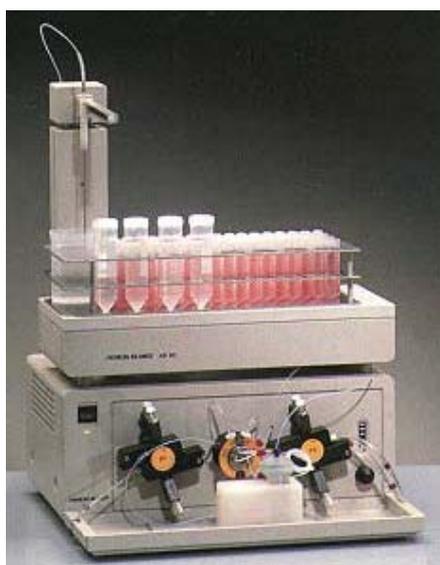


Fig. 7.1- Contenedores donde están las muestras para analizar la presencia de iones metálicos.

La cuantificación de los iones presentes se expresaran en partes por millón (ppm) ó en partes por billón (ppb). La cuantificación de los iones liberados fue llevada a cabo con ICP-MS de la marca Perkin-Elmer Elan 6000 de la Universitat de Barcelona.



Fig.7.2. ICP-MS. Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. (Perkin-Elmer Elan 6000 de la Universitat de Barcelona UPC)

7.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES

A continuación se detalla los resultados y las gráficas resultantes de las analíticas de los líquidos donde se indica la presencia de iones metálicos.

7.2.1. SOLUCIÓN DE HANK'S SIN PASTA DENTAL.

Concentración (ppb)/ Aleaciones	Titanio	Cr-Co	Cr-Ni
Ti	32 ± 2		
Cr		43 ± 2	124 ± 3
Co		21 ± 0	
Ni			72 ± 6

Tabla N° 7.1. Cuantificación de la presencia de iones metálicos en la Solución de Hank's sin pasta dental.

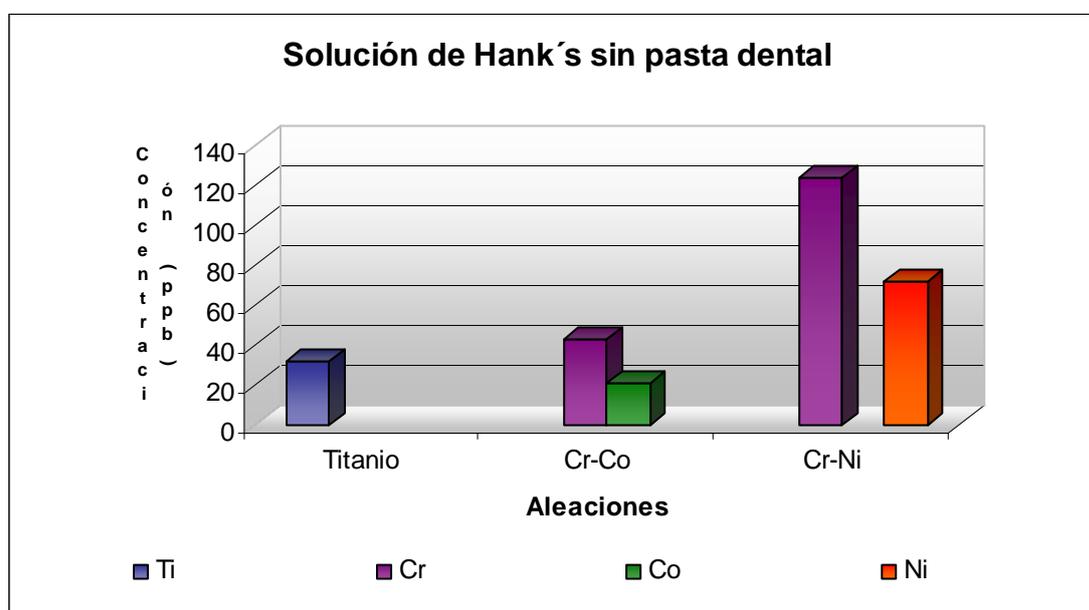


Fig. 7.3. 107. Solución de Hank's sin pasta dental.

7.2.2. SOLUCION DE HANK'S + PASTA REMBRANDT.

Concentración (ppb)/ Aleaciones	Titanio	Cr-Co	Cr-Ni
Ti	30 ± 6		
Cr		41 ± 2	143 ± 5
Co		22 ± 3	
Ni			84 ± 3

Tabla N° 7.2 Cuantificación de la presencia de iones metálicos en la Solución de Hank's con pasta Rembrandt (RDA 52).

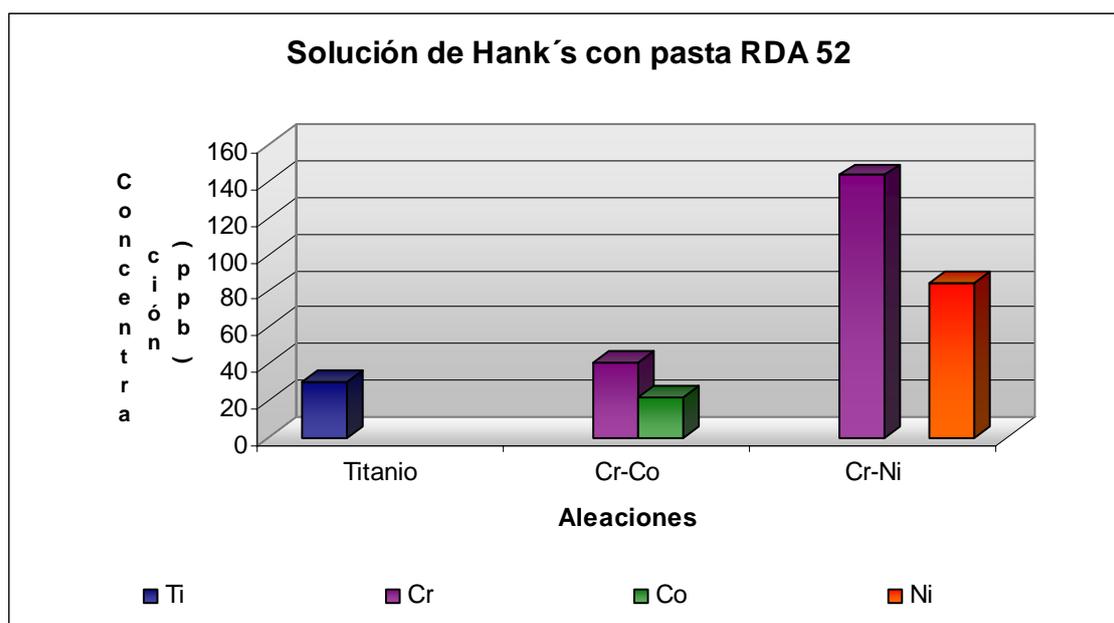


Fig. N° 7.4. Solución de Hank's con pasta Rembrandt (RDA 52).

7.2.3. SOLUCION DE HANK´S + PASTA COLGATE TOTAL.

Concentración (ppb)/ Aleaciones	Titanio	Cr-Co	Cr-Ni
Ti	30 ± 3		
Cr		42 ± 2	120 ± 10
Co		36 ± 5	
Ni			66 ± 2

Tabla N° 7.3. Cuantificación de la presencia de iones metálicos en la Solución de Hank's con pasta Colgate Total (RDA 80).

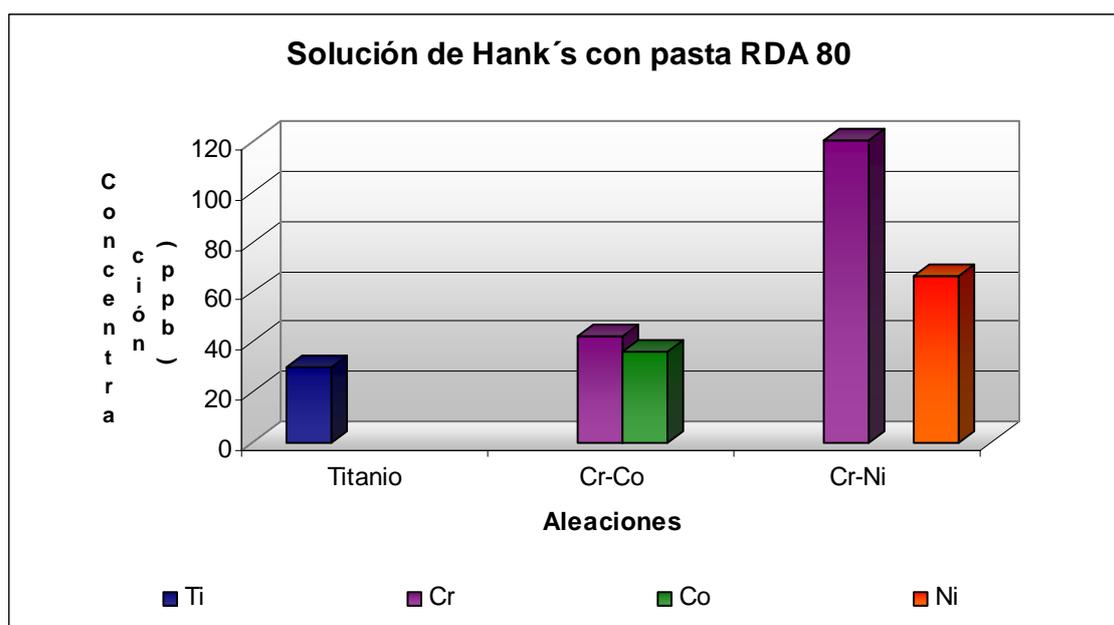


Fig. N° 7.5. Solución de Hank's con pasta Colgate Total (RDA 80).

7.2.4. SOLUCION DE HANK'S + PASTA SENSATION BLANQUEADOR.

Concentración (ppb)/ Aleaciones	Titanio	Cr-Co	Cr-Ni
Ti	18 ± 2		
Cr		39 ± 5	118 ± 10
Co		11 ± 1	
Ni			65 ± 2

Tabla N° 7.4. Cuantificación de la presencia de iones metálicos en la Solución de Hank's con pasta Sensation Blanqueador (RDA 114).

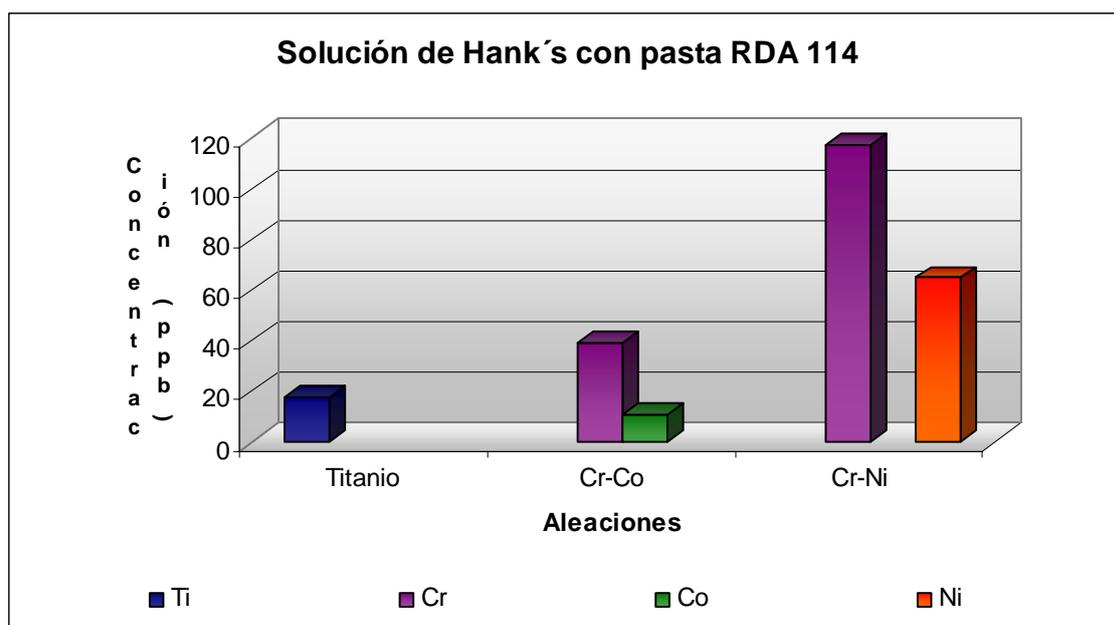


Fig. N° 7.6. Solución de Hank's con pasta Sensation Blanqueador (RDA 114).

7.2.5. SOLUCION DE HANK'S + PASTA BUGS BUNNY.

Concentración (ppb)/ Aleaciones	Titanio	Cr-Co	Cr-Ni
Ti	10 ± 1		
Cr		40 ± 6	111 ± 8
Co		20 ± 2	
Ni			63 ± 1

Tabla N° 7.5. Cuantificación de la presencia de iones metálicos en la Solución de Hank's con pasta Colgate Bugs Bunny (RDA 50).

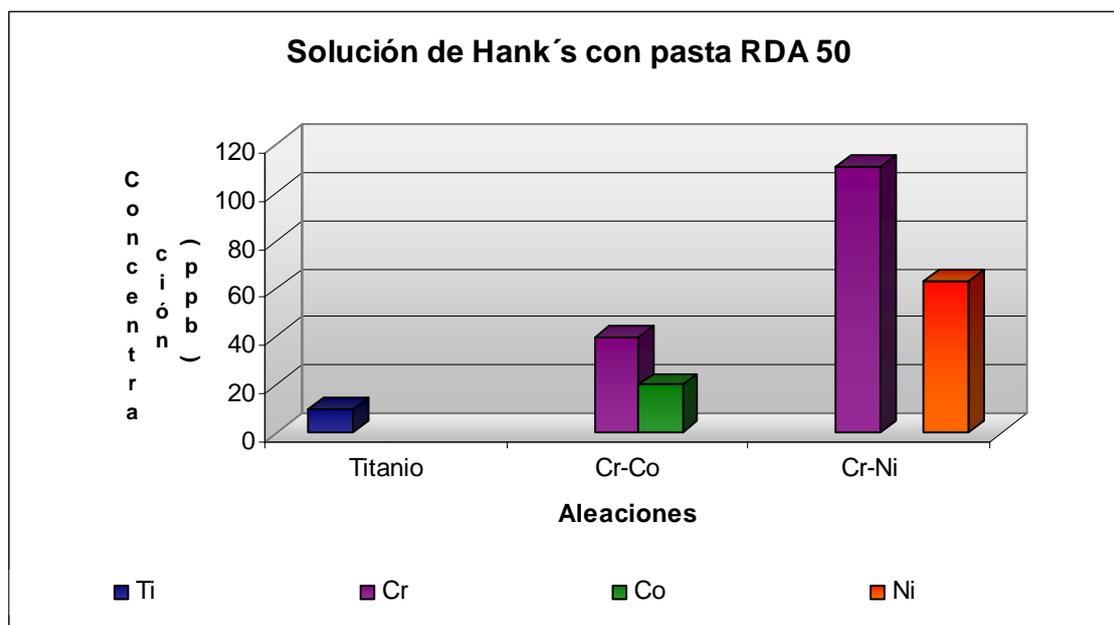


Fig. N° 7.7. Solución de Hank's con pasta Colgate Bugs Bunny (RDA 50).

7.2.6. ESTUDIOS ESTADÍSTICOS.

Los análisis estadísticos se realizaron utilizando 12.0S SPSS para Windows (SPSS Inc, Chicago, IL, EE.UU.) de dos vías ANOVA y post hoc de Tukey; las pruebas se utilizaron para examinar los efectos de la pasta de dientes y el material de restauración, así como los efectos de interacción, sobre pérdida de masa y microdureza. La significación estadística se estableció con antelación en el nivel de probabilidad del 0,05.

A partir de los resultados mostrados en los apartados 7.2.1 al 7.2.5, se pueden afirmar las siguientes conclusiones después de la realización de los estudios estadísticos:

- a) Liberación de titanio. No hay diferencias estadísticamente significativas con $p < 0.05$ en los cepillados sin pasta dental, RDA52, RDA80. Estas tres condiciones sí tienen diferencias estadísticamente significativas con las de RDA114 y RDA 50. Entre la RDA114 y RDA 50 también existen diferencias estadísticamente significativas.
- b) Liberación de Cromo en Cr-Co. No hay diferencias estadísticamente significativas entre las muestras ensayadas en todas las condiciones de ensayo.
- c) Liberación de Cobalto en Cr-Co. La liberación de cobalto no presenta diferencias estadísticamente significativas entre los ensayos sin pasta, RDA50 y RDA52. Sin embargo, la liberación de cobalto para RDA80 es máxima y presenta diferencias significativas respecto los demás ensayos. Asimismo, las muestras ensayadas RDA 114 presenta la mínima cantidad de liberación iónica de cobalto y presenta significación estadística respecto todos los demás ensayos.
- d) Liberación de Cromo en Cr-Ni. No hay diferencias estadísticamente significativas entre las muestras ensayadas en todas las condiciones de ensayo.

- e) Liberación de Níquel en Cr-Ni. La liberación de iones níquel sin pasta dental y con pasta RDA 52 presentan valores máximos y entre estos dos valores hay diferencias estadísticamente significativas. Por tanto, se puede concluir que el RDA52 sería la que presenta más liberación de iones níquel de las estudiadas. Las otras tres muestras RD114, RDA50 y RDA 80 presentan los valores mínimos de liberación y entre estas tres no hay diferencias estadísticamente significativas.
- f) La liberación de iones total de la aleación Cr-Ni presenta diferencias estadísticamente significativas con respecto a las aleaciones de Cr-Co y Titanio Cp; siendo la aleación Cr-Ni la que presenta una mayor liberación.

7.3. DISCUSIÓN.

En el caso del titanio, cabe destacar que la liberación de iones titanio al medio no llega a 40 (ppb) partes por billón después de cepillado con pasta dental. Estos valores son realmente muy bajos. Tal como ya se ha comentado, esta baja liberación de iones es debido a la pasivación de la película de óxido de titanio (revestimiento inerte) que reduce la difusión de los iones metálicos al exterior (Rodríguez, D., Gil, FJ. y cols 1999). La particularidad de esta capa de óxido es que tiene una gran capacidad de repasivarse. Aunque esta capa se rompa por algún agente externo (fricción), el titanio metal reacciona inmediatamente con el oxígeno que hay en el medio para formar de nuevo la capa. Por tanto, siempre existe una capa de óxido continua, adherente e impermeable que evita la difusión de los iones.

Los ensayos realizados, tanto de corrosión como de liberación de iones, confirman que el titanio es uno de los mejores materiales utilizados en el campo de los biomateriales. Es un material que presenta unas excelentes propiedades mecánicas y una buena biocompatibilidad (Kuroda, D. y cols. 1998. Matsuno, H. y cols. 2001) El único inconveniente que tiene es que presenta una baja resistencia al desgaste (Ohkubo, C. y cols 2000). Por este motivo, actualmente se realizan estudios sobre el endurecimiento superficial del titanio mediante diferentes técnicas como la nitruración (Rodríguez. D. 1999), anodización (Michiardi, A.2005) o mediante recubrimientos por plasma spray (Khor K.A. y cols 2003).

En relación con la aleación cromo-níquel, se observa que es el material que produce la mayor cantidad de liberación de iones al medio, como se puede apreciar en los apartados anteriores (7.2.1 al 7.2.5) y en la Fig. 7.8. En dicha figura se presenta una gráfica en donde se ha puesto todos los resultados de liberación de iones para los tres materiales de restauración así como con las diferentes pastas dentales. En esta gráfica se aprecia claramente como la liberación de iones es mucho mayor para el Cr-Ni que para

los otros dos materiales independientemente de la pasta dental. Lógicamente los estudios estadísticos confirman dichas diferencias.

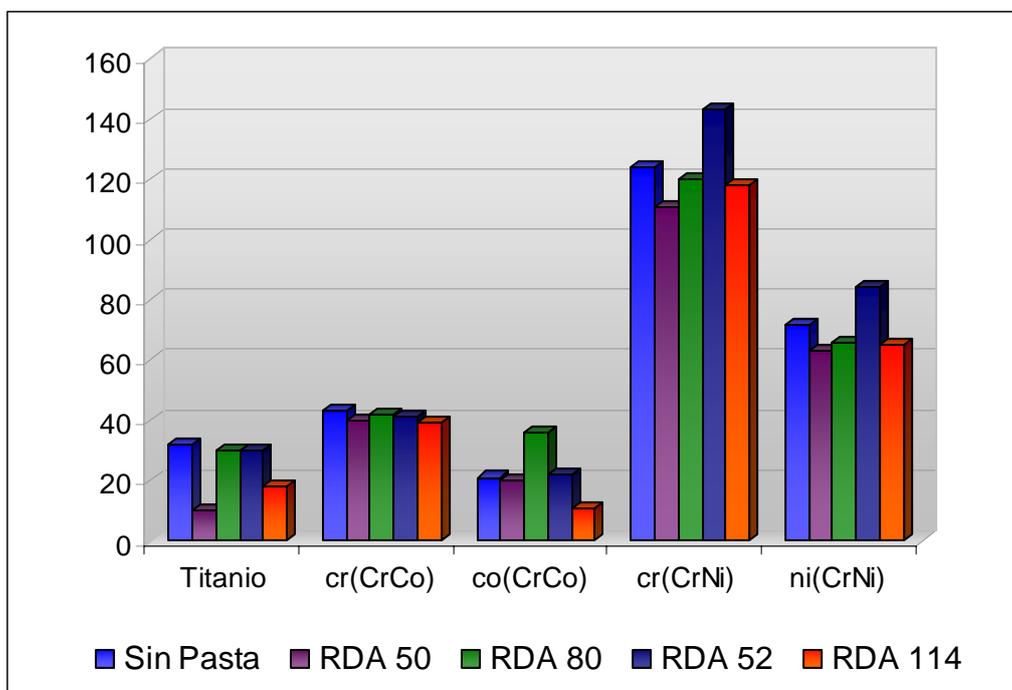


Fig. núm. 7.8. Liberación de iones de cada aleación y pasta de dientes usada.

La mayor liberación de iones al medio ambiente se justifica, claramente, porque esta aleación es la que presenta una menor resistencia a la corrosión y, en consecuencia, presenta una mayor cantidad de productos de corrosión liberados al medio ambiente (Lee, J., Lucas, L y cols 1.985).

Tal como se explicó en el apartado de la corrosión, la microestructura de esta aleación juega un papel fundamental en el comportamiento de la corrosión. La microestructura de la aleación cromo-níquel no es una única fase y, en consecuencia, no presenta homogeneidad química en toda su estructura. La aleación de cromo-níquel presenta unas estructuras dendríticas, propias del proceso de solidificación juntamente con estructuras laminares eutécticas.

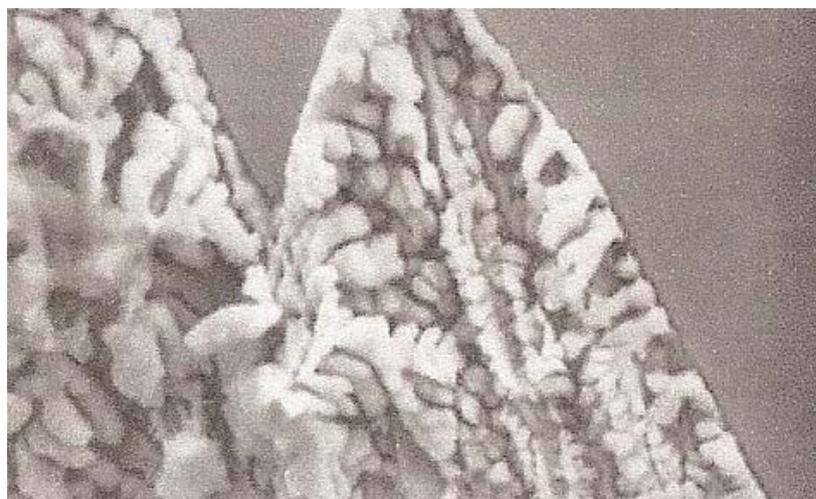


Fig. 7.9 estructura dendrítica de la aleación Cr-Ni

Las estructuras dendríticas se caracterizan por su falta de homogeneidad química (Wilson, HJ. y cols 1987). Durante el proceso de solidificación, las primeras zonas que solidifican tienen una composición química diferente con respecto a las últimas zonas que pasan del estado líquido al sólido. Desde el punto de vista metalúrgico este fenómeno se conoce como segregación química. Esta falta de homogeneidad química por la presencia de dendritas o estructuras eutécticas, ocasiona la formación de pequeñas pilas electroquímicas que favorece la corrosión y la liberación de iones metálicos al medio (Canay, S., O'ktemer, M. 1.992).

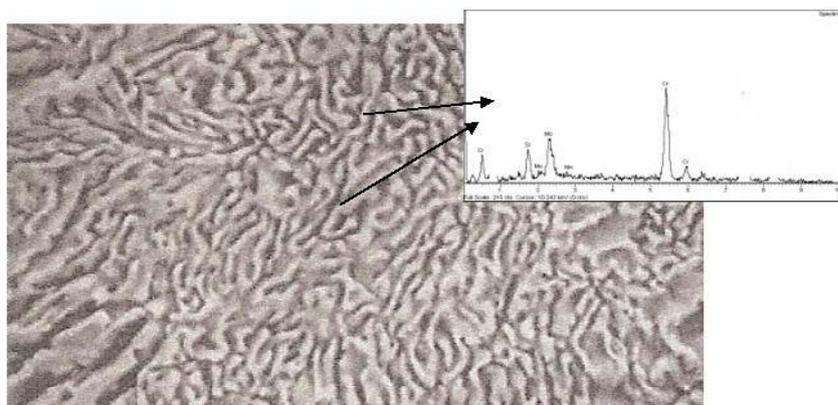


Fig. 8.0. Microestructura eutéctica formada por Cr y Ni

Por este motivo, en el campo de los materiales se recomienda que las piezas obtenidas por solidificación deban tratarse térmicamente a altas temperaturas (tratamiento de recocido) con el fin de obtener una aleación químicamente homogénea. Cuando estas piezas se tratan térmicamente a temperaturas elevadas, la difusión de los átomos favorece la homogeneización química (Mc Cabe, J.F. 1990, Craig, R.G.1998).

Por el contrario, la aleación Cr-Co presenta una microestructura formada por una mezcla de fase E capítulo 4 apartado 4.3 que la hace más resistente a la corrosión.

Otro hecho que habría que destacar en la aleación Cr-Ni es la liberación de iones Ni^{2+} . Recientes estudios muestran que la liberación de iones níquel al tejido del entorno causa reacciones adversas y genera diferentes tipos de alergia. El porcentaje de población afectado por dicha alergia aumenta cada año y afecta a más del 20% de las mujeres y al 7% de los hombres (Niinomi, M. 2003). El níquel es un elemento con un elevado nivel de potencial de toxicidad en la salud humana. La reacción del cuerpo humano después de la colocación de un material con níquel no es del todo conocida. Este hecho es debido a la gran cantidad de oxidaciones que sufre (Ni^+ , Ni^{2+} , etc.) y a la variabilidad de respuesta al níquel de una persona a otra.

Aunque la cantidad de iones níquel liberados en este estudio está por debajo de los 300-500 μg que referencian algunos autores como concentración crítica para inducir la alergia (Huang, H. H., Chiu, Y. H., y cols. 2.003), pensamos que es un riesgo potencial a tener en cuenta. Si se tiene en cuenta los estudios existentes en la bibliografía sobre el efecto del níquel sobre el cuerpo humano, cantidades inferiores de níquel podrían ser suficientes para inducir a largo plazo respuestas inflamatorias o alteraciones a nivel celular (Eliades, T., Athanasios, E. 2001).

Por ejemplo los autores Sun, Z.L., Wataha, J. C. 1.997 muestran que concentraciones por debajo de lo que se considera no tóxico, los iones metálicos pueden alterar el comportamiento osteoblástico. Los iones Ni^{+2} producen una disminución significativa de la actividad de la fosfatasa alcalina (ALP) y la síntesis de ADN. Otros trabajos

apuntan que los iones de níquel pueden ser los responsables de inducir la secreción de diferentes citoquinas involucradas en el proceso inflamatorio.

(Wataha, J.C. Ratanasathien, S. 1.996) Observaron un aumento de la secreción de IL1 β (interleucina 1 beta) por los macrófagos para concentraciones de níquel que se sabe que son liberados por materiales dentales NiTi.

Por otra parte, en otro estudio (Wataha, J.C., Lockwood, P.E. 1999) también demostraron que la cantidad de secreción de IL1 β de los monocitos, debido a la liberación de iones Ni (7,2 $\mu\text{g} / \text{ml}$), era suficiente para inducir indirectamente a la ICAM1 (adhesión de moléculas intracelulares que intervienen en ajuste de otras células inflamatorias) en la secreción de las células endoteliales.(inflamación de las células endoteliales) Por último, Cederbrant, K y cols (2003) demostraron que incluso una cantidad tan pequeña, como 1,2 $\mu\text{g} / \text{ml}$ de Ni, podía inducir un aumento en la proliferación de linfocitos y la secreción de IL10 (interleucina 10) en sujetos alérgicos a níquel Ni.

A pesar de que las concentraciones de níquel encontradas experimentalmente en nuestro estudio son bajas y teniendo en cuenta los posibles efectos níquel, sería recomendable la utilización de materiales en que no estuviera dicho elemento. Hoy en día empieza a haber estudios para el desarrollo de nuevos materiales libres de níquel que puedan sustituir a los actuales Niinomi, M. (2003), Arciniegas, M., Manero, JM. (2008), Arciniegas, M. y cols. (2008).

Otro hecho importante que se puede deducir de los resultados experimentales es que no se encuentra ningún tipo de relación entre el endurecimiento superficial producido por el abrasivo del cepillado dental y la liberación de iones. En un principio, cabría esperar que cómo el aumento del índice de abrasividad de la pasta dental comporta un aumento de la dureza superficial y, a su vez, una disminución de la resistencia a la corrosión, aquellas muestras ensayadas con pastas dentales con elevado índice de RDA deberían presentar una mayor liberación de iones.

Esta aparente contradicción nos confirma que existen otros factores que tienen mayor peso a la hora de favorecer o disminuir la liberación de iones. Factores como la microestructura original de la aleación y el acabado superficial son factores decisivos.

Por ejemplo, la falta de homogeneidad química, la presencia de poros, huecos o rechupe producidos por la contracción durante el proceso de solidificación pueden enmascarar perfectamente el posible efecto del incremento de dureza superficial por efecto del cepillado dental.

Los estudios estadísticos muestran tendencias como, por ejemplo, que el cepillado dental con pastas de RDA 50 y 80 son las que producen una mayor liberación de titanio o que para el caso de la liberación de iones cobalto, el valor máximo se presenta con la pasta de RDA 80.

No obstante, pensamos que estos resultados no son concluyentes si se quiere estudiar el efecto del daño superficial producido por el cepillado dental sobre la liberación de iones, se debería eliminar todos aquellos factores que puedan interferir en los resultados. Es decir, muestras con el mismo acabado superficial al inicio (ausencia de poros, rechupes y rugosidad) y químicamente homogéneas. Sin embargo, en esta tesis queremos evaluar la influencia del daño superficial en la liberación de iones en condiciones reales, es decir, con los acabados superficiales y defectos que se producen en su fabricación.

7.4. CONCLUSIONES.

- 1.** Para el titanio se observa que la liberación de iones está por debajo de los 40 ppb independientemente de la pasta dental utilizada. Como ya se comentó anteriormente la capa de óxido superficial reduce de una forma muy efectiva la difusión de iones al medio.
- 2.** Si comparamos los tres materiales de restauración estudiados, el Cr-Ni es el que presenta una mayor liberación de iones al medio.
- 3.** Independientemente del material, no se ha observado una relación directa entre el endurecimiento superficial producido por las diferentes pastas dentales con la liberación de iones.

VIII. CONCLUSIONES GENERALES

8.1. CONCLUSIONES GENERALES CARACTERIZACION MECANICA ENSAYO DE MICRODUREZA.

- 1.** La dureza del Cr-Ni es significativamente inferior a la de los demás materiales, mientras que el Cr-Co es el que presenta una mayor dureza.
- 2.** Los incrementos de dureza que se producen en el titanio, Cr-Ni y Cr-Co durante el cepillado presentan diferencias significativas. Por tanto, el cepillado y el abrasivo en especial provocan ligeras deformaciones plásticas en el material que hacen aumentar su dureza superficial.
- 3.** La aleación Cr-Ni es la que experimenta un mayor endurecimiento durante el ensayo de cepillado lógicamente por que es el material más blando.
- 4.** El ligero endurecimiento superficial observado durante el cepillado son consecuencia de los abrasivos existentes en las pastas dentales más que el cepillo dental.

8.2. CONCLUSIONES GENERALES CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA CORROSION.

1. Los valores de la densidad de corriente i_{corr} , los valores de densidad de corriente pasiva i_p y los potenciales de corrosión E_{cor} son todos entre ellos estadísticamente significativos y van creciendo al ir aumentando la abrasión de la pasta dental.

Este hecho confirma una de la hipótesis formulada al principio de que el desgaste producido por la acción de la pasta dental disminuye la resistencia a corrosión de los tres materiales de restauración estudiados.

2. Independientemente de la composición química y de las características superficiales de cada aleación, la diferencia de comportamiento a la corrosión entre el Ti, Cr-Ni y Cr-Co original se puede justificar con la microestructura presente en cada caso. La falta de homogeneidad química, conjuntamente con la presencia de diferentes fases cristalográficas hace que la aleación Cr-Ni sea la que presente una mayor corrosión.

3. Existe otro fenómeno que influye en gran medida sobre los resultados de corrosión que es la presencia de defectos superficiales. Los defectos tipo poros, procedentes de los gases ocluidos, o los rechupes, procedentes de la contracción de volumen, originados durante el proceso de solidificación tienen una influencia negativa en la resistencia a la corrosión. La presencia de estos defectos puede originar una dispersión de resultados a la hora de realizar los estudios de caracterización electroquímica.

8.3. CONCLUSIONES GENERALES LIBERACIÓN DE IONES METALICOS.

- 1.** Para el titanio se observa que la liberación de iones está por debajo de los 40 ppb independientemente de la pasta dental utilizada. Como ya se comentó anteriormente la capa de óxido superficial reduce de una forma muy efectiva la difusión de iones al medio.
- 2.** Si comparamos los tres materiales de restauración estudiados, el Cr-Ni es el que presenta una mayor liberación de iones al medio.
- 3.** Independientemente del material, no se ha observado una relación directa entre el endurecimiento superficial producido por las diferentes pastas dentales con la liberación de iones.

IX. BIBLIOGRAFÍA.

A.D.A., American Dental Association. 1983. Dentist's desk reference: materials, instruments and equipment. 2nd ed. Chicago.

ABSI, EG., ADDY, M., ADAMS, D. (1992). Dentine Hypersensitivity. The effects of toothbrushing and dietary compounds on dentine in vitro study. *Journal of Oral Rehabilitation*, 19, 101–110.

ADELL, R., LEKHOLM, U., ROCKER, U., BRANEMARK, P. 1981. A 15-year study of osseointegrated implants in the treatment of the edentulous jaw. *Int. Journal Oral Surg*, 10 (6), 387–416.

AENOR. 1999. Norma ISO 11609. Dentistry-toothpastes requirements, test methods and marking. International Organisation for standardization, Geneva, 1995. 1-10.

ALEXANDRA, MICHIARDI., 2005. “Nuevo tratamiento de oxidación en aleaciones de Ni-Ti para aplicaciones biomédicas. Caracterización superficial y respuesta biológica *invitro*”. Tesis (PhD) UPC.

ANEMEPRE., 1983. Libro Blanco. Aleaciones para uso odontológico. Madrid.

ANIL, N., BOLAY, S. 2000. Effect of toothbrushing on the material loss, roughness. *Int. Journal Prosthodont*, (15), 483–487.

ANSI/ADA. 1997. Specification No. 5. Dental Casting Alloys.

ANUSAVICE, KENNETH. J., 2004. “Phillips Ciencia de los materiales dentales”.11^a ed. Elsevier Science.

ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS. 1992. Metals Test Methods and Analytical Procedures. Wear and Corrosion; Metal Corrosion. 3.02, 56–85.

APARICIO, C., MANERO, JM., D RODRÍGUEZ A. ANDRÉS., ARANDÉS, JM., FX. GIL, FX. 2001. Aleaciones ligeras. Ediciones, UPC.

ARCINIEGAS, M., MANERO JM., PEÑA, J., GIL, F J., PLANELL, JA. 2008. Study of New Multifunctional Shape Memory and Low Elastic Modulus Ni-Free Ti Alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 39 (4), 742-75.

ARCINIEGAS, M., PEÑA, J., MANERO, JM., PANIAGUA, JC. GIL, JF. 20008. "Quantum parameters for guiding the design of Ti alloys with shape memory and/or low elastic modulus. *philosophical magazine*, 88, 17, 2529- 2548.

ASHBY, MF., JONES, DRH. 1990. Engineering materials. Pergamar Press, 1 Oxford.

ASM Handbook. "Alloy phase diagrams" Vol 3 Editorial ASM International pp 2.155 y 2.140.

ASM International. Materials properties Handbook: Titanium alloys.

ASTM E0092-82 R03E02. ASTM E92 - 82(2003)e2 Standard Test Method for Vickers Hardness of Metallic Materials Book of Standards Volume: 03.01 UPC

ATTIN, T., ZIRKEL C., HELLWING E. 1998. Brushing abrasion of eroded dentin after application of sodium fluoride solutions, *Caries Res*, 32(5), 344-50.

BAL G., UCTASLI S., BEKIROGLU E. 1999. PC controlled toothbrush/ dentifrice abrasion machine. *Journal Med Syst*, 23 (1), 27-33.

BARRIOS, G., 1989. Periodoncia su fundamento biológico. ed. láser S. Bogota Colombia.

BAYER, RG. 1994. "Mechanical wear prediction and prevention". ed. M. Dekker Inc. New York, EEUU, 331-332.

BERGMAN, M. 1986. Corrosion in the oral cavity - potential local and systemic effects. *Int Dent Journal*, (36), 41-4.

BERGSTROM, J., ELIASSON, S. 1988. Cervical abrasion in relation to toothbrushing and periodontal health. Oct. *Scand Journal Dent Res*, 96 (5), 405-411.

BLACK, J., 1988. Orthopaedic Biomateriales in Research and Practice. New York: ed. Churchill Livingstone, 163-167.

BÖNING, K., WALTER, M. 1990. Palladium alloys in prosthodontics: selected aspects. *Int Dent Journal*, (40), 289-97.

BOWDEN, FP., TABOR, D., 1959. Friction et Lubrification. Paris: Dunod.

BOYER, R., WELSCH, G., COLLINGS, EW. 1994. "Materials Properties Handbook Titanium Alloys". Ed. ASM International. Technical Note 2 Corrosion, 1065-1078.

BURROWS, D. 1986. Hypersensitivity to mercury, nickel and chromium in relation to dental materials. *Int Dent Journal*, (36), 30-4.

CANAY, S., O'KTEMER, M. 1992. Effects of Cryotreat on the Corrosion Resistance of the Medium Melting-point Castable Alloy. *Journal. Dent. Res*, 23(4), 279-287.

CANAY, S., O'KTEMER, M. 1992. In vitro corrosion behavior of 13 prosthodontic alloys. *Journal Dent. Res*, 23(4), 279-287.

CARR, MP., MITCHELL, JC., SEGHI, RR., AND VERMILYA, SG. 2002. The effect of air polishing on contemporary esthetic restorative materials. *Gen Dent*, (3), 238-241.

CARSO, Jr. PP., GERMAN, RM., SIMMONS, JR. HD. 1985. Tarnish evaluation of gold-based dental alloys. *Journal Dent Res*, (64), 848-52.

CEDERBRANT K, ANDERSON C, ANDERSSON T, MARCUSSEON-STÅHL M, HULTMAN P. 2003. Cytokine production, lymphocyte proliferation and T-cell receptor Vbeta expression in primary peripheral blood mononuclear cell cultures from nickel-allergic individuals. *Int ArchAllergy Immunol*, 132(4), 373-379.

COMBE, EC., FOREWORD, BY A. A, GRANT., 1992. Notes on Dental Materials. 6th ed. Edinburgh; Madrid. London. Churchill Livingstone.

CRAIG, BD., FERG, TE., ALDRICH, C. S. 1992. "Corrosion/ wear of titanium against steel in water and oil base drilling mud" OMAE Conf. ASME Calgary, Alberta, Canada, paper n° 92-897.

CRAIG, RG., HANKS, CT., 1988. Reaction of fibroblasts to various dental casting Alloys. *Journal Oral Pathol*, 17, (7), 341-347.

CRAIG, RG., 1980. Restorative Dental Materials. C.V. Mosby Co. 6th Edition. St. Louis.USA.

CRAIG, RG., 1998. Restorative Dental Materials CV. Mosby Co. 10^a ed.

CRAIG, RG., HANKS, CT., 1990. Cytotoxicity of experimental casting alloys evaluated by cell culture tests. *Journal Dent Res*, 69(8), 1539-42.

DAVIS, WB. 1978. The cleansing, polishing and abrasion of teeth and dental products. *Cosmetic Scienc*, 1, 39–81.

DE MENEZES, M., TURSSI, CP., HARA, AT., MESSIAS, DC., SERRA, MC. 2004. Abrasion of eroded root dentine brushed with different toothpastes. *Clin. Oral Invest*, (8), 151–155.

DONACHIE, MJ. 1982. "Titanium and Titanium alloys source book". Metals Park, OH: *The American society for Metals*, 10-19.

DONALD, MC., RALPH E, AVERY, DAVID, R. 1990. Odontología Pediátrica y del Adolescente. 5ta ed. Buenos Aires Argentina: ed. Médica panamericana.

DURANTE AVELLANAL, C., 1982. Diccionario odontológico. Apéndice actualizado 4ª ed. ed. Mundi S.A.I.C. y F.

DYER, D., ADDY, M., NEWCOMBE, RG. 2000. Studies in vitro of abrasion by different manual toothbrush heads and a standard toothpaste. *Journal of Clinical Periodontology*, 27, 99–103.

ELIADES, T., ATHANASIOS, E. 2001. In vivo aging of orthodontic alloys: Implications for corrosion potential, Nickel release, and biocompatibility. *The Angle Orthodontist*, 72 (3), 222-237.

EWERS, GJ., GREENER, EH., 1985. The electrochemical activity of the oral cavity. - A new approach. *Journal Oral Rehab*, 12, 469-76.

FONTANA, MG., 1986. Corrosion Engineering, 3ra, ed. New York, Mc.Graw- Hill.

FRAKER, AC., RUFF, AW., SUNG, P., and VAN ORDEN, AC., 1983. "Titanium alloys in surgical implants". H. A. Luckey and F.Kubli Eds, STP 796, Philadelphia, PA, ASTM. 206-219.

FRALEIGH, CM., MC ELHANEY, JH., HEISER, RA. 1967. Toothbrushing force study. *Journal Dent Re*, 46 (1), 209-14.

GEIS-GERSTORFER, J. 1994. In vitro corrosion measurements of dental alloys *Journal. Dent*, 22 (4), 247–251.

GEIS-GERSTORFER, J., SAUER, KH., PÄSSLER, K. 1991. Ion release from Ni-Cr-Mo and Co-Cr-Mo casting alloys. *Int Journal Prosthodont*, (4), 152-8.

GINESTA, RS., 1986. Historia de la Estomatología hasta el renacimiento. Trabajo de Licenciatura, Universidad de Barcelona.

GOEHLICH, V., MAREK, M.1990."Corrosion behavior of Pd-Cu and Pd-Co alloys in synthetic Saliva. *Journal Dent Mater*, (6), 103-110.

GUZMAN, HJ., 1990."Biomateriales odontológicos de uso clínico", Cat Editores, 1era Ed.

HANKS, J. HANKS'. 1976. Balanced Salt Solution and pH Control. Tissue Culture Association Manual. 3, 3.

HARRINGTON, JH., TERRY, IA. 1964. Automatic and hand brushing abrasion studies. *Journal of the American Dental Association*, 68, 343–350.

HAYNES, DR., CROTTI, T.N., HAYWOOD, M.R. 2000. Corrosion of and changes in biological effects of cobalt chrome alloy and 316L stainless steel prosthetic particles with age. *Journal Biomed Mater Res*, 49, (2), 167-175.

HEANUE, M., DEACON, SA, DEERY, C., ROBINSON, PG., WALMSLEY, AD., WORTHINGTON, HV., SHAW, WC. 2003. Manual versus powered toothbrushing for oral health. *Syst Rev*. (1):CD002281.

HEFFERREN, JJ. (1976). A laboratory method for assessment of dentifrice abrasivity. *Journal of Dental Research*, 55, 563–573.

HEFFERREN, JJ. 2002. Power toothbrushes: hype or science? *Adv Dent Res*. 16, (1)16.

HENSTEN-PETTERSEN A. 1992. Casting alloys: side-effects. *Adv Dent Res*, (6) 38-43.

HOLLAND, RI. 1991. Use of potentiodynamic polarization technique for corrosion

testing of dental alloys. *Scand J Dent Res*, (19), 75-85.

HOLLEMBACK. GM. 1964. Science and technic of the cast restoration. St Louis, CV Mosby. Co, 21.

HOOPER, S., WEST, N., PICKLES, M., JOINER, A., NEWCOMBE, R., ADDY, M. 2003. Investigation of erosion and abrasion on enamel and dentine: a model in situ using toothpastes of different abrasivity. *Journal Clin. Periodontol*, (30), 802–808.

HUANG, HH., CHIU, YH., LEE, TH., WU, SC., YANG, HW., SU, KH., HSU, CC. 2003. Ion release from NiTi orthodontic wires in artificial saliva with various acidities. *Journal Biomaterials*, 24 (20), 3585–3592.

ISO 11609. (1995). International Standard Dentistry– Toothpastes – requirements, test methods and marking. ISO Geneve, Switzerland

ISO 1942-1: 1989. Dental vocabulary - Part 1: General and clinical terms.

JADA. 1985. Association Report.

EISENBURGER M, HUGHES J, WEST NX, JANDT KD, ADDY M. 2000. Ultrasonication as a method to study enamel demineralisation during acid erosion. *Caries Res*, Jul-Aug, 34(4) ,289-94.

JANDT, KD; LIPPERT, F; PARKER, DM. 2004. Toothbrush abrasion of surface softened enamel studied with tapping mode AFM and AFM nanoindentation, *Journals Caries Res*. Sep-38(5), 464-72.

JOHANSSON, BI., LUCAS, LC., LEMONS, JE.1989. Corrosion of copper, nickel, and gold dental casting alloys: an in vitro and in vivo study. *J. Biomed. Mater Res*, (23), (A3 Suppl), 349–361.

JOHANSSON, BI., LEMONS, JE., HAO, SQ.1989. Corrosion of dental copper, nickel and gold alloys in artificial saliva and saline solutions. *Journal Dent Mater*, (5) 324-8.

JOHNSON, A, WINSTANLEY, R.B. 1996. The evaluation of factors affecting the castability of metal- ceramic alloys- investment combinations. *Int J Prosthodont*, (9), 74-86.

KANEKO, K., YOKOHAMA, K., MORIYAMA, K., ASAOKA, K., SAKAI, J., NAGUMO, M. 2003. Delayed fracture of beta titanium orthodontic wire in fluoride aqueous solutions. *Journal Biomaterials*, 24, 2113-20.

KHOR, KA., GU YW., QUEK, CH., CHEANG, P. 2003. "Plasma spraying of functionally graded hydroxyapatite/Ti-6Al-4V coatings. *Journal Surface and Coatings Technology*, 168 (2), 195-201(7).

KIKUCHI, M., TAKADA, Y., KIYOSUE, S., YODA, M., WOLDU, M., CAI, Z., OKUNO, O., OKABE, T. 2003. Mechanical properties and microstructures of cast Ti-Cu alloys Dental materials. 19 (3), 174-181.

KURODA, D., NIINOMI, M., MORINAGA, M., KATO, Y., YASHIRO, T. 1998. Design and mechanical properties of new β type titanium alloys for implant materials. *Mater Sci Eng. A*, 243, 244-249.

LAUTENSCHLAGER, EP., MONAGHAN, P. 1993. "Titanium and Titanium alloys as dental materials". *International Dental Journal*, (43) 245-253.

LEE, J., LUCAS, L., O'NEAL, J., LACEFIELD, W., LEMONS, J. 1985. In vitro corrosion analysis of nickel base alloys. *Journal. Dent. Res*, 64, 317.

LINDER, MC. 1988. Nutrición y metabolismo de los elementos traza en nutrición. Aspectos bioquímicos, metabólicos y clínicos. Ediciones de la Universidad de Navarra S.A.

LINDHE, J. 1985. Textbook of clinical periodontology. Philadelphia: WB Saunders Co.

LUCAS, LC., LEMONS, J. E. 1992. "Biodegradation of restorative metallic systems". *Adv. Dent. Res*, 6, 32-37.

MACCHI, RL., 2000. "Materiales dentales". 3ª ed. Editorial medica panamericana.

MAGNUSON, B., BERGMAN, M., BERGMAN, B., SOREMARK, R. 1982. Nickel allergy and Nickel containing dental alloys. *Scand Journal Dent Res* (90), 163-7.

MALLAT, DESPLATS. E., KEOGH, TP., 1995. Prótesis parcial removible. Clínica y laboratorio. Madrid: ed. Mosby/Doyma. Cap 19.

MALVINE, RING. 1995., Historia odontología. Barcelona: ed. Doyme.

MANLY, RS., BRUDEVOLD, F. 1957. Relative abrasiveness of natural and synthetic toothbrush bristles on cementum and dentine. *Journal of the American Dental Association*, 55, 779-780.

MARSHALL, H. SAVILLE., 1913. "Precolumbian decoration of the teeth in Ecuador with some account of the occurrence of the custom in other parts of North and South America". *American Anthropologist*, 15 (3), 337-391.

MATSUNO, H., YOKOYAMA, A., WATARI, F., M. UO., KAWASAKI, T. 2001. Biocompatibility and osteogenesis of refractory metal implants, titanium, hafnium, niobium, tantalum and rhenium. *Journal Biomaterials*, 22, 1253-1262.

McCABE, JF., 1990. Applied dental materials. *Blackwell scientific Publications*. Londres. 7ª ed.

MCCRACKEN, GI., JANSSEN, J., SWAN, M., STEEN, N., DE JAGER, M., HEASMAN, PA. 2003. Effect of brushing force and time on plaque removal using a powered toothbrush. *Journal Clin. Periodontol*, (30), 409–413.

MEÑYER, JM., and NALLY, JN., 1975. “Influence of artificial salivas on the corrosion of dental alloys”. *Journal Dent. Res.* 54, 678.

METALOR. Manual. Causas de los errores en el colado.

MEZGER, PR., VRIJHOEF, MMA., GREENER, EH. 1989 (a). The corrosion behavior of high-palladium porcelain-bonding alloys. *Journal Dent*, 1989 (17), 33-7.

MEZGER, PR., STOLS, ALH., VRIJHOEF, MMA., GREENER, EH., 1989 (a). Metallurgical aspects and corrosion behaviour of yellow low-gold alloys. *Dental Mater*, (5), 350-4.

MEZGER, PR., VAN'T, HOF. MA., VRIJHOEF, MMA., GRAVENMADES EJ'S, GREENER, EH. 1989 (b). Effect of mucin on the corrosion behaviour of dental casting alloys. *Journal Oral Rehab*, (16), 589-96.

MEZGER, PR., VRIJHOEF, MMA., GREENER, EH. 1989 (b). The corrosion behaviour of palladium-silver-ceramic alloys. *Dent Mater*, (5), 97-100.

MEZGER, PR., VRIJHOEF, MMA., NEWMAN, SM., GREENER, EH. 1988. The corrosion resistance of a new cobalt-chromium-molybdenum-ceramic alloy. *Journal Oral Rehabil*, (15), 421-8.

MOBERG, LE., 1985 (b). Long-term corrosion studies in vitro of gold, cobalt-chromium, and nickel-chromium alloys in contact. *Acta Odontol Scand*, (43), 215-22.

MOFFA, JP., GUCKES, AD., OKAWA, MT., LILLY, GE. 1973. An evaluation of non precious alloys for use with porcelain veneers. Part II. Industrial safety and biocompatibility. *Journal Prosthet Dent*, (30), 432-41.

MORRIS, HF., MANZ, M., STOFFER, W., WEIR, D., 1.992. Casting alloys: the materials and "the clinical effects". *Adv Dent Res*, (6), 28-31.

MUNKSGAARD EC. 1992. Toxicology versus allergy in restorative dentistry. *Adv Dent Res*, (6), 17-21.

NEWMAN, SM. 1986. The relationship of metals to the general health of the patients, the dentist and the office staff. *Int Dent Journal*, (36), 35-40.

NIELSEN, K., 1987. Corrosion of implants. *Br. Corros. Journal*, 22(4), 272-279.

NIINOMI, M.2003. Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods. *Science and Technology of Advanced Materials*, 4(5), 445-454.

NOGUERAS, SALSENCH, SAMSÓ, PERAIRE Y ANGLADA.1992. “Estudio preliminar de la liberación de iones metálicos de aleaciones utilizadas en prótesis fija”. *Rev. Europea de Odontoestomatología*. IV (2). Marzo-Abril.

NORMA ISO para la corrosión (ISO 10993-15:2000). Standards / Annual Book of ASTM Standards. 2009 UPC

NORMA ASTM G31-90. Standards practice for laboratory immersion corrosion testing of metals / Annual Book of ASTM Standards. 2009 UPC

NORMA ASTM G61-86. Standards / Annual Book of ASTM Standards.2009. UPC

OCÉANO UNO, 1990. Diccionario Enciclopédico Ilustrado. Ediciones océano S. A. Barcelona España.

OHKUBO, C., WATANABE, I., FORD, JP., NAKAJIMA, H., HOSOI, T., OKABE, T. 2000. The machinability of cast titanium and Ti-6Al-4V. *Journal biomater*, 21, 421-428.

PANATI, C. 1990. Las cosas nuestras de cada día. Circulo de lectores.

PHANEUF, EA., HARRINGTON, JH., DALE, PP., STKLAR, G. 1962. Automatic Toothbrush A new reciprocating action. *Journal of the American Dental Association*, 65, 12-25.

PHILIPS, RW. 1993. La ciencia de los materiales dentales de Skinner. Interamericana mcgraw-hill. Novena ed. México.

PHILLIPS, RW., 1991. 9th ed. Skinner's Science of Dental Materials. Philadelphia, Pennsylvania, USA: W. B. Saunders Company.

POURBAIX, M. 1984. Electrochemical corrosion of metallic biomaterials. *Journal Biomaterials*, 5(3), 122-135.

POURBAIX, M. PROC., 1984. "Biointeractions 84". London. 5:239.

PRADO, JM., HERRERO, A., PLANELL, JA., TARTESA, J. 1987. Metalurgia general. Ed. CPDA, Barcelona.

QUER-BROSSA, S. 1993. Toxicología industrial. Ed. Salvat. Barcelona.

RECLARU, L., MEYER, JM. 1994. Study of corrosion between a titanium implant and dental alloys. *Journal Dent*. 22, 3. 159-168.

RHOADS, JE., RUDD, KD., MORROW, RM. 1988. Procedimientos en el laboratorio dental. Prótesis Fija. Barcelona, ed. Salvat, tomo II.

RING, ME. 1985. Dentistry an Illustrated history. New York: HN Abrams Inc Publ. St Louis, CV Mosby Co.

ROBERT, P., KUSY, JOHN. Q., WHITLEY, JÚLIO DE ARAÚJO GURGEL. 2004. Comparisons of surface roughnesses and sliding resistances of 6 titanium-based or TMA-type archwires. *Am Journal Orthod Dentofacial Orthop*, (126), 589-603.

ROBINSON, PG., DEACON, SA., DEERY, C., HEANUE, M., WALMSLEY, AD., WORTHINGTON, HV., GLENNY, AM., SHAW, WC. 2005. Cepillado manual versus cepillado eléctrico para la salud oral. La Biblioteca Cochrane Plus, 3. Oxford: Update Software Ltd.

RODRIGUEZ, D., GIL, FJ., JORGE, E., ZAPATA, A., PLANELL, JA. 1999. *Journal Sci Mater. Med*, 10(12), 847–852.

RODRIGUEZ, RIUS. DANIEL., 1999. “Obtención de capas de nitruro de titanio mediante tratamiento termoquímico en titanio y Ti6Al4V y caracterización de sus propiedades para aplicaciones biomédicas”. Tesis. (PhD).UPC Octubre

SHAFER, WG., HINE, MK., LEVY, BM. 1986. *Tratado de patología bucal*. 2da ed. Mexico D.F: Nueva editorial interamericana.

SHILLINGBURG, HT., HOBBO, S., WHITETT, LD., JACOBI, R., BRACKETT, SE. 2006. Fundamentals of fixed prosthodontics, 3 rd ed. Editorial quintessence, S.L. Barcelona, 365-383.

SOPRODEN, 1993. Artículos cedidos por prothese dentaire. N° 58-59 Vol IX N° 1 Marzo.

STANFORD, JW., 1986. Recommendations for determining biocompatibility and safety for the clinical use of metals in dentistry. *Int Dent Journal*, (36), 45-8.

STEINEMANN, SG. 1998. Titanium-the material of choice? *Periodontology*, 2000. Junio, 17, 7-21.

STEINEMANN, SG.1980. Corrosion of surgical implants in vivo and in vitro tests. En:G.D. Winter, JL. Leray, K. de Groot. Editores. Evaluation of biomaterials. Ed. Wiley, Nueva York,

STEINEMANN, SG. 1985. Corrosion of Titanio and Titanio alloys for surgical implants. Titanio, '84 *Science and Technology*, Munich vol. 2, 1373-1379.

STENBERG T. 1982. Release of cobalt from cobalt chromium alloy constructions in the oral cavity of man. *Scand J Dent Res*, (90), 472-9.

STORER, RA., 1989. "Annual Book of ASTM standars: medical Devices" Standars f136 and f137. Philadelphia: *American Society for testing Materials*, vol. 13.01.

STURDEVANT, JR., STURDEVANT, CM., TAYLOR, DF., BAYNE, SC., 1987. The 8-year clinical performance of 15 low-gold casting alloys. *Dent Mater*, (3), 347-52.

SUÁREZ, MARTÍNEZ. CARLOS. 2007. "Degradation of lingual orthodontics archwires. The effect of corrosion and nickel release on their properties". Tesis. (PhD). Universidad de Barcelona.

SUN, ZL., WATAHA, JC. 1997. Effects of metal ions on osteoblast-like cell metabolism and differentiation. *Journal Biomed. Mater. Res*, (34), 29-37.

TRAVERS, B. 1994. World of invention. Ed. Gale. Detroit.

VAN DER WEIJDEN, GA., TIMMERMAN, MF., VERSTEEG, PA., PISCAER, M., VAN DER VELDEN, U. 2004. High and low brushing force in relation to efficacy and gingival abrasion. *Journal Clin Periodontol*, (31), 620–624.

VAN, NOORT. R., 1987. “Titanium: the implant of today”. *Journal Mat Scien*, 22, 3801-3811.

VINOD KRISHNAN, K., JYOTHINDRA, KUMAR. 2004. Mechanical Properties and Surface Characteristics of Three Archwire Alloys. *Angle Orchid*, (74), 825–831.

WALKER, MP., WHITE, RJ., KULA, KS. 2005. Effect of fluoride prophylactic agents on the mechanical properties of nickel-titanium-based orthodontic wires. *Am Journal Orthod Dentofac Orthop*, 127, 662-9.

WATAHA, JC., LOCKWOOD, PE., FRAZIER, KB., KHAJOTIA, SS. 1999. Effect of toothbrushing on elemental release from dental casting alloys. *Journal. Prosthodont*, (8), 245–251.

WATAHA, JC., LOCKWOOD, PE., METTENBURG, D., BOUILLAGUET, S. 2003. Toothbrushing Causes Elemental Release from Dental Casting Alloys over Extended Intervals. *Journal Biomed Mater*, 65 b, 180.185.

WATAHA, JC., LOCKWOOD, PE., MAREK, M., GHAZI, M. 1999. Ability of Ni-containing biomedical alloys to activate monocytes and endothelial cells in vitro. *Journal. Biomed Mater Res*, (45) 3, 251–257.

WATAHA, JC., LOCKWOOD, PE., NODA, M., NELSON, SK., METTENBURG, DJ. 2002. Effect of toothbrushing on the toxicity of casting alloys. *Journal Prosthet Den*, (87), 94–98.

WATAHA, JC., RATANASATHIENZ, S., HANK, CT., SUN, Z. 1996. In vitro IL-1 beta and TNF-alpha release from THP-1 monocytes in response to metal ions. *Journal Dental Mater*, 12 (6), 322–327.

WILSON, H.J., MANSFIELD, MA., HEATH, JR., SPENCE, D., 1987. “Dental Technology and materials for students”. Editorial Blackwell Scientific Publications, 8^a ed.

WRIGHT, DC., GALLANT, RF., SPANGBERG, L. 1982. Correlation of corrosion behavior and cytotoxicity in Au-Cu-Ag ternary alloys. *Journal Biomed Mater Res*, (16), 509-17.

X. ANEXOS

Dental casting alloys behaviour during power toothbrushing with toothpastes with various abrasivities. Part I: wear behavior

Ll. Nogués · J. Martínez-Gomis · C. Molina · M. Peraire · J. Salsench · P. Sevilla · F. J. Gil

Received: 13 October 2007 / Accepted: 11 March 2008 / Published online: 4 April 2008
© Springer Science+Business Media, LLC 2008

Abstract The purpose of this study was to evaluate the long term effect of abrasivity of toothpastes normally used over the surface and mechanical properties of dental casting alloys. Three dental casting alloys (Ni–Cr, Co–Cr, c.p. Ti) and one ceramic were chosen. Four specimens of each material were immersed in artificial saliva, brushed without or with one of four toothpastes of different Relative Dentine Abrasivity (RDA 50, 52, 80, and 114). An electric toothbrush with a load of 250 g was used for 420 min. Mass loss was determined by difference in weight, microhardness and surface roughness were also measured. Two-way ANOVA and non-parametric tests were used to detect significant differences. Titanium specimens ($478 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) exhibited the most mass loss, whereas ceramic ($282 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) and Co–Cr ($262 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) exhibited the least. However, ceramic demonstrated the most volume loss (0.239mm^3). The abrasivity effect of the toothpaste correlated with the RDA values. Slight variations in microhardness were observed after toothbrushing and depended on the material but not on the toothpaste used.

Material surfaces were slightly smoothed by toothbrushing but no significant differences were detected. Dental casting alloys and ceramic are susceptible to abrasion by brushing with an electric toothbrush depending on the RDA value of the toothpaste. Variations in microhardness and surface roughness were not clinically relevant.

1 Introduction

Brushing with toothpaste is the most common form of tooth cleaning. Although manual toothbrushes are still used by the majority of people, powered toothbrushes are becoming increasingly popular [1]. In a comparative study of three power toothbrush systems the authors concluded that the action of the oscillating/rotating/pulsating toothbrushes was more effective in plaque removal than the high-frequency toothbrush [2]. Moreover, a systematic review of the literature concluded that powered toothbrushes with a rotation oscillation action achieve a modest reduction in plaque and gingivitis compared to manual toothbrushing. However, few data have been reported concerning the side effects of their use [1]. To achieve optimum toothbrushing, it is necessary to add organic solvents and abrasive substances to the toothpaste. The abrasivity of such substances should never be so high that unintended damage is produced in the oral hard or soft tissues, or in dental restorations. Abrasion induced by an abrasive agent on a surface is influenced by a great variety of the agent's properties, such as chemical composition, crystal structure, cleavage, friability, hardness, particle shape, surface features, and particle size distribution, solubility, concentration, and compatibility with other ingredients of the toothpaste. The abrasivity of toothpastes

Ll. Nogués · J. Martínez-Gomis · C. Molina · M. Peraire · J. Salsench
Department of Prosthodontics, Faculty of Dentistry,
Universitat de Barcelona, Barcelona, Spain

P. Sevilla
Catalonia Bioengineering Institute (IBEC), Department of
Materials Science and Metallurgical Engineering, Universitat
Politécnica de Catalunya, Barcelona, Spain

F. J. Gil (✉)
Catalonia Bioengineering Institute (IBEC), Department of
Materials Science and Metallurgical Engineering, ETSEIB,
Universitat Politècnica de Catalunya, Av. Diagonal 647,
08028 Barcelona, Spain
e-mail: francesc.xavier.gil@upc.edu

can be measured by a variety of methods *in vitro*, of which the Relative Dentine Abrasion (RDA) method [3] is the best known, recommended by the International Standards Organization [4].

Abrasion from brushing has been studied on enamel [5, 6], dentin [5, 7, 8] composite [9] acrylic resin [8, 10–12], ceramic [13], glass ionomer [14] and amalgam [14]. However, only a few *in vitro* studies have focused on the effects of brushing on dental alloys [15–17]. Whereas Ni-based (Ni–Cr and Ni–Cr–Be) alloys showed relatively high amounts ($600\text{--}800\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$ of Ni) of elemental release after brushing with toothpaste for 48 h [16], only Ni–Cr–Be alloy showed a large increase in cytotoxicity under the same conditions [17].

There are currently hundreds of alloys available for prosthodontic restorations. The major factors controlling alloy selection are cost, physical properties, casting techniques, corrosion and biocompatibility [18–21]. For clinical dental applications, Ni–Cr and Co–Cr alloys have been developed as a cheaper alternative to gold- and palladium-based alloys, also featuring mechanical properties [20, 21]. Titanium is a relatively new metal in cast dental prostheses [22]. Whereas titanium has several advantages compared to Ni–Cr and Co–Cr, including lower weight, biocompatibility and low heat conductivity, it also suffers from a complex casting technique, requiring high temperature (1650°C), a special magnesium investment, and an argon arc under vacuum [20, 22].

Brushing with toothpaste may lead to changes in the surface morphology of both natural tooth and restorative materials. These changes may alter plaque retention and corrosion potential. The aim of this study was to evaluate the long term effect of abrasivity of toothpastes normally used over the surface and the mechanical properties of Ni–Cr, Co–Cr, and commercially pure titanium (cpTi) after power toothbrushing. In order to achieve it an *in vitro* study was developed using rotating oscillation toothbrushes and different toothpastes in artificial saliva.

2 Materials and methods

Three types of casting alloys used for full cast and porcelain-fused-to-metal restorations were selected. These were Ni–Cr alloy (IPS d.SIGN 15, Ivoclar Vivadent AG, Schaan, Liechtenstein) (composition % by weight; Ni:58.7, Cr:12.1, Si:1.9, Mo:1.7, Fe:<1, Co:<1, Ce:<1), Co–Cr alloy (IPS d.SIGN 30, Ivoclar Vivadent Inc, Amherst, NY, USA) (composition % by weight; Co:60.2, Cr:30.1%, Ga:3.9, Nb:3.2, B:<0.1, Fe:<0.1, Al:<0.1, Li:<0.1) and cpTi grade II (Tritan[®], Dentaaurum, Ispringen, Germany) (Composition % by weight; Ti:>99.5%). One ceramic material (Vintage Halo Porcelain, Shofu, San Marcos, CA, USA) was chosen

as a control because of its abrasion resistance. 120 wax patterns (18×18 mm and 1.5 mm thick) were cast. Eighty of them were invested in phosphate-bonded investment (Ceramvest, Protechno, Vilamalla, Spain) to obtain 40 specimens of Ni–Cr and 40 of Co–Cr. For the remaining 40 wax patterns, a magnesia-based investment material (Trinell[®], Dentaaurum, Ispringen, Germany) was used to obtain the cpTi specimens by means of an appropriate casting machine (Rematitan Autocast, Dentaaurum, Ispringen, Germany). Investment heating and alloy casting procedures were performed according to the manufacturer's instructions. All alloys were fired at 950°C to simulate firing in a porcelain oven. Forty specimens of porcelain were produced by means of a mold (18×18 mm and 1.5 mm thick) and fired in a high-temperature porcelain oven. After casting, the alloy specimens and the porcelain were polished following standard laboratory procedures and then cleaned.

Before brushing, all specimens were weighed and their surface roughness was measured using a profilometer as described later. Forty specimens of each restorative material were randomly distributed amongst five groups ($n = 8$). Four specimens from each group were brushed either without paste or with one of the following four commercial toothpastes: (0) artificial saliva (Hank's Balanced Salt Solution, Sigma-Aldrich, UK) without toothpaste as a control, (1) Paste-50 (Sorbitol, aqua, hydrated silica, PEG-12, aroma, tetrasodium pyrophosphate, cellulose gum, sodium lauryl sulfate, sodium saccharin, sodium fluoride, mica, glycerin, CI 42090, CI 77891, RDA = 50), (2) Paste-52 (sodium fluoride, dihydrated dicalcium phosphate, glycerin, aqua, alumina, sorbitol, sodium citrate, cocamidopropyl betaine, papaine, sodium lauryl sulfate, carrageenan, sodium saccharin, CI 42090, citroxain[®], RDA = 52), (3) Paste-80 (Aqua, hydrated silica, glicerol, sorbitol, PVM/MA copolymer, sodium lauryl sulfate, aroma, cellulose gum, sodium hydroxide, sodium fluoride, triclosan, carrageenan, sodium saccharin, CI 77891, RDA = 80), and (4) Paste-114 (Aqua, hydrated silica, sorbitol, glycerin, PEG-12, tetrapotassium pyrophosphate, PVM/MA copolymer, aroma, sodium lauryl sulfate, titanium dioxide, cellulose gum, carrageenan, sodium fluoride, sodium hydroxide, sodium saccharin, RDA = 114). The authors chose these toothpastes as they are widely used and represent a wide range of RDA values. The four remaining specimens from each group were merely immersed in toothpaste or artificial saliva without any brushing.

An electric toothbrush (Braun Oral-B ProfessionalCare 7500DLX, Braun AG, Kronberg, Germany) was chosen because it is one of recent models of power toothbrushes which has a pulsating action added to an oscillating/rotating action, and in order to realistically imitate real brushing

of the restorative materials. This electric toothbrush effects an in-and-out movement at 40000 pulsations per minute, with simultaneous oscillations at 8800 per minute. The brush heads used were Green Oral-B® (FlexiSoft® bristles). Batteries from each of four units of this electric toothbrush were removed and a power supply with direct current was connected to obtain a voltage of 5 V. Since brushing engines need 1.2 V to work, a bridge of five diodes was installed at the power supply output and the four electric toothbrushes were connected in parallel just beyond the diode bridge (Fig. 1).

Specimens were fixed into a round-shaped plastic recipient and were totally immersed in abrasive slurry containing 10 g of toothpaste and 70 ml of artificial saliva (pH 7.0–7.4), except for the group without toothpaste which was immersed only in artificial saliva. For the specimens to be brushed, a weight was added to the base upon which each electric toothbrush was fixed in order to give the specimen a vertical load of 250 g (± 3 g) during brushing. Each experiment was allowed to run for 7 h at room temperature ($20 \pm 3^\circ\text{C}$). A new toothbrush and fresh slurry was used for each specimen.

After brushing, each sample was rinsed with distilled water and air dried for 10 s. Specimens were weighed using an electronic balance (Sartorius BP211D, Sartorius AG, Goettingen, Germany, accuracy of 0.01 mg) at the beginning of the experiment and after 70, 140, 280 and 420 min of brushing/immersion. The area of brushing was calculated soaking the bristles of a toothbrush with ink under the experimental situation by means of an image analyzer and the result was 1.936 cm^2 . The material loss per unit area was determined by dividing the difference in weight before and after brushing/immersion by 1.936 cm^2

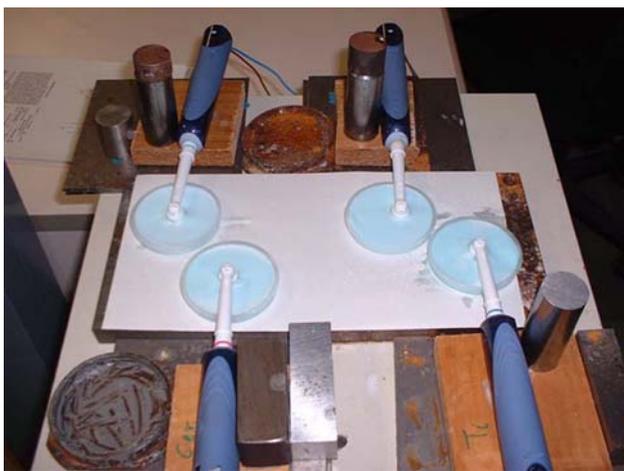


Fig. 1 The materials tested immersed in toothpaste slurry and placed into four plastic recipients are submitted to brushing by four units of electric toothbrush which are fixed to platforms subjected to a 250 g load

at each time. The volume loss was calculated as the weight loss divided by the density of each material.

The surface roughness measurements were made using a profilometer (Mitutoyo SurfTest SV-512; Mitutoyo, IL, USA) with a 5 nm resolution and assisted with appropriate software (Surfpack, v 3.0, Mitutoyo, Japan) on the specimens before and after 420 min of brushing. Before evaluation, a Gaussian filter was used to remove errors of form and waviness. For each specimen five different lengths (sampling length 0.8 mm, and transversing length 2.5 mm) were analyzed following the ISO/JIS B0601. Ra was used to give a numerical characterization of the surface roughness. Ra is the arithmetical mean deviation of the profile and is calculated as the arithmetical mean of the absolute values of the profile deviations from the mean line. One centrally positioned surface area was analyzed and care was taken to relocate the same area during subsequent registrations. The microhardness of the materials was measured using a microhardness tester (Matsuzawa DMH1) at a load of 500 g for 15 s, before brushing and after 420 min of brushing. Five different areas for each specimen were chosen to make indentations and were averaged. Care was taken to ensure that testing was performed on a flat surface.

Specimens of each material were examined in a scanning electron microscope (SEM) (JEOL®JSM-6400, Jeol USA Inc, Peabody, Ma, USA) before and after brushing with different toothpastes, at a constant working distance of 10 mm, with magnifications 500 \times , 1000 \times , or 2000 \times . Ceramic specimens were gold-sputtered (Balzers SCD 004, USA) for 40 s with a 10 nm layer and then viewed under vacuum in a SEM. Alloy specimens were not coated with any material due to their metallic nature. Toothpastes were examined by means of environmental scanning electron microscopy (ESEM) (JEOL 2020 electroscan®, Jeol USA Inc, Peabody, Ma, USA) with magnifications of up to 1000 \times .

Statistical analyses was performed using SPSS 12.0S for Windows (SPSS Inc, Chicago, IL, USA). Two-way ANOVA and *post hoc* Tukey tests were used to examine the effects of toothpaste and restorative material, as well as any interaction effects, on mass loss and microhardness. The amount of variation explained by the model was determined by the adjusted R^2 values. Volume loss and surface roughness data were analyzed using the Mann-Whitney U and Wilcoxon signed-rank tests. Statistical significance was set in advance at the 0.05 probability level.

3 Results

None of the specimens that were simply immersed in toothpaste, without brushing, exhibited mass loss. Mass

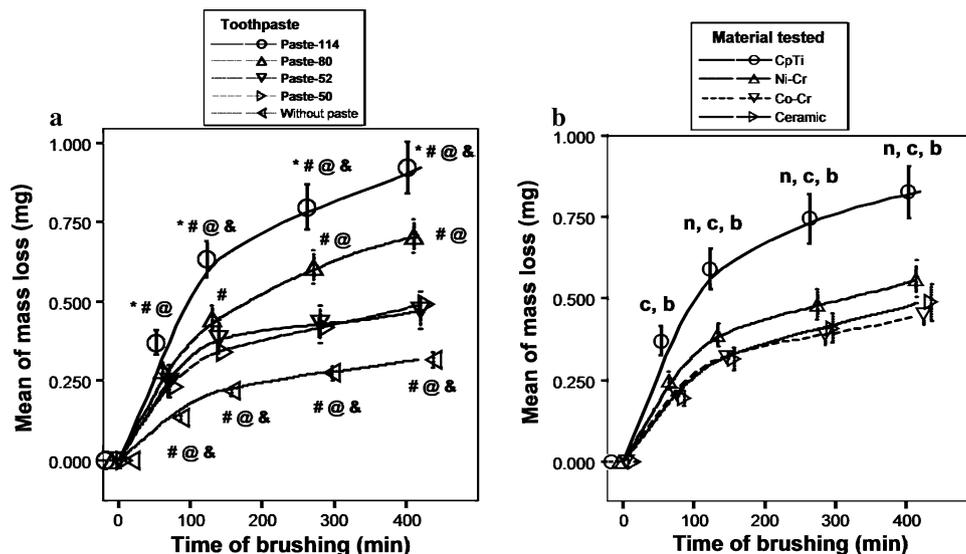


Fig. 2 (a) Mean of mass loss (mg) of the four materials tested produced by brushing without toothpaste and with the four different toothpastes over 420 min. (b) Mean of mass loss (mg) for each material tested produced by brushing over 420 min regardless of the toothpaste used. Error bars represent Standard Error of Means. Statistical significant differences are indicated by: * $P < 0.05$ with

respect to “without paste”; # $P < 0.05$ with respect to Paste-50; @ $P < 0.05$ with respect to Paste-52; & $P < 0.05$ with respect to Paste-80; ^c $P < 0.05$ with respect to ceramic; ^b $P < 0.05$ with respect to Co–Cr; ⁿ $P < 0.05$ with respect to Ni–Cr. Analyzed by Mann–Whitney U test

loss curves for materials brushed are shown in Fig. 2. The rate of mass loss decreased as a function of time. Mass loss per unit area values for all materials and for all toothpastes after 420 min of brushing are given in Table 1. A two-way ANOVA revealed that both material and the type of toothpaste had significant effects on mass loss ($R_a^2 = 0.85$; $P < 0.001$). Titanium suffered the most abrasion whereas Co–Cr and ceramic suffered the least. Further, the higher the RDA of the toothpaste produced the higher the mass

loss in the materials tested. The ANOVA also revealed a significant interaction between toothpaste and material ($P < 0.001$). Whereas abrasion of titanium, Ni–Cr and ceramic depended significantly on the RDA of the toothpaste used, Co–Cr exhibited a similar mass loss for all the toothpastes tests. In contrast, Mann–Whitney U and Wilcoxon signed-rank tests revealed that ceramic lost more volume ($P < 0.001$) that Co–Cr or Ni–Cr after 420 min of brushing (Table 2).

Table 1 Means (SD) of mass per unit area ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) after 420 min as a result of brushing with or without toothpaste for each restorative material

	Without paste	Paste-50 Silica	Paste-52 alumina	Paste-80 Silica	Paste-114 Silica + TiO ₂	Mean toothpaste*
Ceramic	136 (21)	213 (37)	136 (62)	359 (36)	418 (75)	282 (126) ^{x,y}
Co–Cr	112 (14)	245 (58)	269 (83)	252 (41)	284 (32)	262 (53) ^x
Ni–Cr	186 (18)	241 (51)	191 (89)	332 (42)	498 (37)	316 (132) ^y
cpTi	223 (38)	314 (75)	381 (114)	516 (65)	702 (69)	478 (170) ^z
Mean	164 (50) ^a	253 (64) ^b	244 (124) ^b	365 (108) ^c	476 (165) ^d	

* Mean for 4 types of toothpaste. Different letters indicate statistical differences (two-way ANOVA, Tukey *post-hoc* test, $P < 0.05$)

Table 2 Means (SD) of volume loss (mm^3) after 420 min as a result of brushing with or without toothpaste for each restorative material

	Without paste	Paste-50 Silica	Paste-52 alumina	Paste-80 Silica	Paste-114 Silica + TiO ₂	MEAN toothpaste*
Ceramic	0.115 (0.017)	0.181 (0.032)	0.115 (0.052)	0.305 (0.031)	0.355 (0.064)	0.239 (0.107) ^x
Co–Cr	0.027 (0.003)	0.058 (0.014)	0.063 (0.020)	0.059 (0.010)	0.067 (0.008)	0.062 (0.013) ^y
Ni–Cr	0.045 (0.004)	0.058 (0.012)	0.046 (0.021)	0.080 (0.010)	0.120 (0.009)	0.076 (0.032) ^y
cpTi	0.096 (0.016)	0.135 (0.032)	0.164 (0.049)	0.221 (0.028)	0.221 (0.028)	0.205 (0.073) ^x
Mean material	0.071 (0.039) ^a	0.108 (0.058) ^b	0.0166 (0.059) ^{a,b,c}	0.166 (0.108) ^{b,c,d}	0.211 (0.128) ^d	

* Mean for 4 types of toothpaste. Different letters indicate statistical differences (Mann–Whitney U and Wilcoxon signed-rank tests, $P < 0.05$)

Table 3 Means (SD) of initial surface roughness (R_a) and change of R_a after brushing

	Before brushing	Without paste	Paste-50 Silica	Paste-52 alumina	Paste-80 Silica	Paste-114 Silica + TiO ₂	MEAN toothpaste
Ceramic	0.64 (0.10)	-0.09	0	-0.15	-0.09	-0.14	-0.09
Co-Cr	0.52 (0.09)	-0.05	0	-0.05	-0.13	-0.09	-0.07
Ni-Cr	0.73 (0.09)	-0.05	-0.12	-0.06	-0.01	-0.02	-0.05
cpTi	0.41 (0.07)	-0.03	+0.16	-0.06	+0.15	-0.15	+0.03
Mean material		-0.06	+0.01	-0.08	-0.02	-0.10	

Table 4 Means (SD) of initial Vickers hardness (HVN) and change in HVN after 420 min of brushing with or without toothpaste

	Before brushing	Without paste	Paste -50 Silica	Paste-52 alumina	Paste-80 Silica	Paste-114 Silica + TiO ₂	MEAN toothpaste*
Ceramic	469.5 (22.2)	-7.2 (10.8)	-10.4 (8.8)	-12.1 (4.4)	-5.0 (10.2)	-7.1 (10.4)	-8.64 (8.4) ^x
Co-Cr	527.8 (8.5)	+5.1 (5.1)	+15.4 (9.2)	+15.4 (9.6)	+17.7 (13.3)	+18.6 (13.8)	+16.8 (10.5) ^y
Ni-Cr	312.7 (41.8)	+7.7 (2.8)	+26.9 (27.3)	+22.3 (14.6)	+22.2 (20.7)	+21.2 (20.6)	+23.2 (9.1) ^y
cpTi	480.5 (8.2)	+0.2 (3.1)	+18.5 (9.6)	+4.8 (3.6)	+15.4 (3.3)	+20.1 (12.5)	+14.7 (9.6) ^x
Mean material		+1.32 (8.2) ^a	+12.6 (2.3) ^a	+7.6 (3.1) ^a	+12.6 (2.1) ^a	+13.2 (1.3) ^a	

* Mean for 4 types of toothpaste. Different letters indicate statistical differences (two-way ANOVA, Tukey *post-hoc* test, $P < 0.05$)

A slight but no significant variation in surface roughness was observed after brushing with or without toothpaste for all restorative materials (Table 3). Vickers hardness values are presented in Table 4. The hardness of Ni-Cr alloy is significantly ($P < 0.01$) lower than that of the other materials tested, whilst Co-Cr exhibited the highest hardness ($P < 0.01$), both before and after brushing. Whereas Co-Cr and Ni-Cr became slightly harder over brushing, the Vickers hardness values for ceramic and titanium decreased ($P < 0.05$). The type of toothpaste used did not affect these variations of microhardness.

Third-body wear appeared to be the abrasive wear pattern on the metal surfaces after brushing (Fig. 3). The morphology of the abrasive particles of the different toothpastes is characterized by a polyedric round form (Fig. 4). Particles of toothpaste with less abrasive capacity are smaller and more spherical than those with more abrasive capacity.

4 Discussion

The influence of the type of restorative material and toothpaste on brushing abrasion was evaluated in this *in vitro* study. Among the materials tested, Co-Cr alloy exhibited the highest resistance to abrasion as measured by mass and by volume and the highest hardness value. A significant correlation between abrasion resistance and surface hardness has been observed in dental casting alloys [23] glass ionomers [14] and in resins [12]. Commercially pure titanium demonstrated the least resistance to abrasion, as has been observed in another study [24]. Although ceramic specimens exhibited higher resistance to abrasion according to weight loss, they showed the greatest amount of volume loss, due to their low density (2.28 g/cm³) compared with cpTi (4.51 g/cm³), Ni-Cr (8.05 g/cm³) and Co-Cr (8.20 g/cm³).

Fig. 3 SEM images of a Ni-Cr alloy surface before (a) and after (b) 420 minutes of brushing with Paste-114

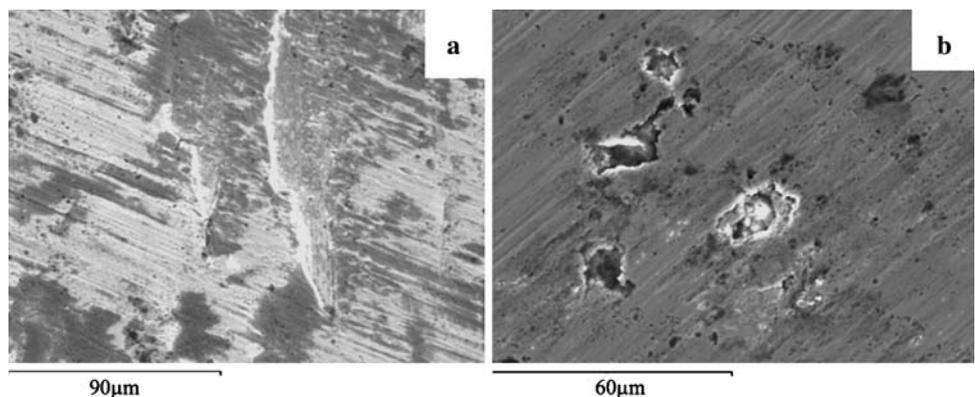
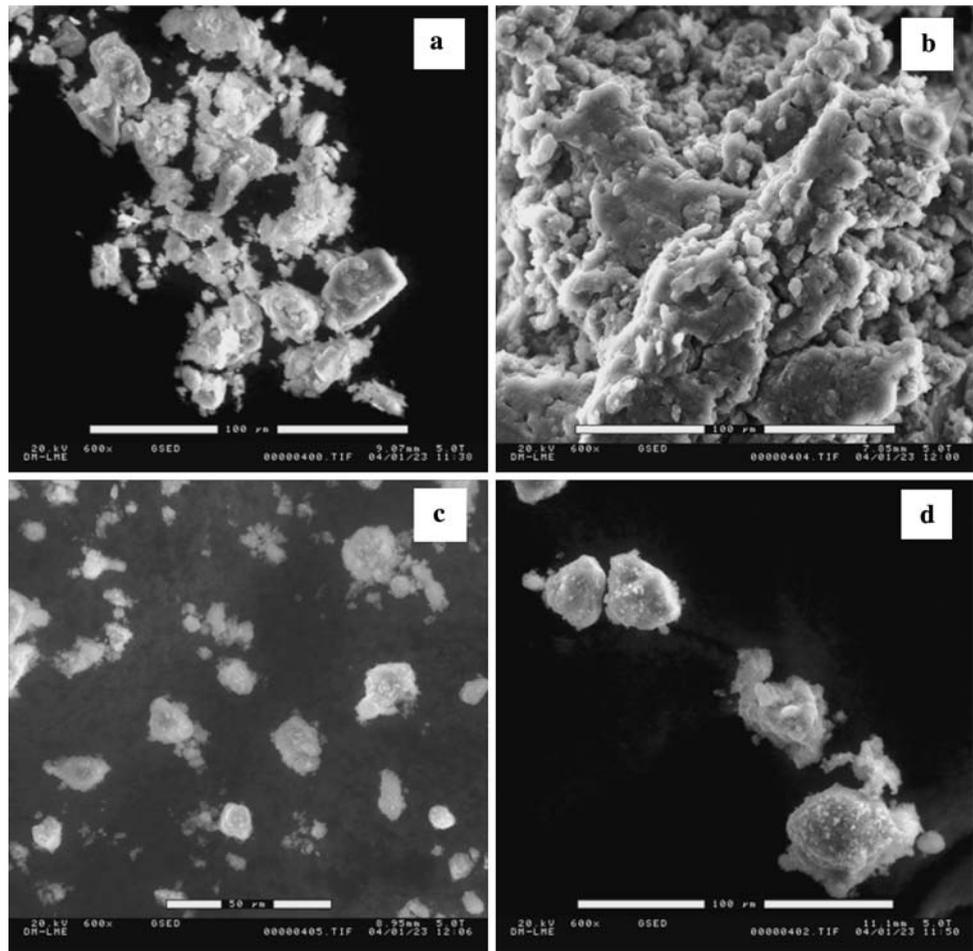


Fig. 4 ESEM micrograph of the abrasive particles of the four toothpastes: (a) Paste-50, (b) Paste-52, (c) Paste-80 and (d) Paste-114



Abrasion can have clinical consequences as a result of changes to the characteristics of the restorative material, as well as through the ingestion of the elements. The surface roughness did not vary significantly, so no higher plaque accumulation can be expected. However, the higher or lower accumulation of dental plaque depends not only on the roughness of the surface. Some other factors, as the interfacial free energy of adhesion of bacteria and pH may also be involved [25]. Although the measurement of roughness did not reflect the entire surface, five different lengths for each material were analyzed. The abrasive particles from toothpaste present higher hardness values than the dental materials and produce plastic deformation up to fracture of the peaks of the surface profile. This lack of change in roughness despite the mass loss may be due to the mechanical polished produced by the abrasive particles. In contrast, a rougher surface was observed in composite material because of the selective abrasion of the resin matrix and the dislodgement of filler particles [9]. Moreover, the style of brush may wear the material evenly. Microhardness presents an increase due to the plastic deformation on the surface of the materials tested produced

by the friction of the abrasive particles. Plastic deformation produced by abrasive mechanisms is well known that produces a high density of dislocations in the metallic surface, increasing the surface microhardness [26]. Wataha and coworkers [16] found that 600–800 μg of Ni were released per cm^2 of Ni–Cr alloy after brushing with toothpaste for 48 h, a similar value to the present study, taking into account that 65% of the Ni–Cr alloy composition is Ni, and that the rate of mass loss tended to decrease as a function of time. This means that the daily intake of nickel due to brushing could be about 1 μg assuming that all the surfaces brushed are Ni–Cr alloy. As the tolerable upper daily intake level of nickel is 1 mg, this represents no risk unless the patient is allergic to nickel [27]. There are concerns regarding the release of metal ions from the nickel-based alloys to surrounding tissues and their cytotoxicity to the tissue's normal function. Despite these concerns, results from the effect of Nickel-containing dental cast alloys in cell culture system are contradictory [19]. Moreover, Ni–Cr showed a small increase in cytotoxicity after being brushed under several relatively severe in vitro conditions, such as at pH 4 [17]. Large areas of the

biological interaction of dental casting alloys are not yet understood, especially in the area of low dose exposure and individual differences in the appearance of adverse reactions [19].

The amount of abrasion from brushing depends on the type of toothpaste used. In the present study a positive correlation was observed between the RDA of the toothpaste and abrasion levels as measured by weight or volume loss in all materials except for Co–Cr alloys. The RDA value of the toothpaste could also be useful to estimate its relative abrasivity on ceramic, Ni–Cr alloys and commercially pure titanium, but not on Co–Cr alloys. In addition to the RDA, the type of abrasive may also influence abrasion characteristics, explaining the slight difference in abrasivity of Paste-50 and Paste-52 on ceramic and Ni–Cr compared with cpTi and Co–Cr, despite their similar RDA values.

It is very difficult to compare the results of the present study with other in vitro studies because of differences in methodology and materials tested. This study was designed to evaluate the effect of toothpaste on the abrasion of different restorative materials by means of a powered toothbrush. For this study, a load of 250 g was chosen because this is within the range of the optimum force for plaque removal with a powered toothbrush [28, 29] and according to the powered toothbrush manufacture's instructions [30]. However, most studies have used a load of 250–600 g and horizontal back-and-forth movements of the brush to simulate manual toothbrushing [6, 7, 9–13]. To our knowledge, this is the first study that uses a real powered toothbrush to study abrasivity, possibly simulating better a clinical situation than a brushing machine. Most studies have evaluated abrasivity as a vertical wear profile measured by means of profilometry [6–9, 11, 14] whereas only a few studies have determined abrasivity through weight loss [10, 12, 13]. However, when a force is applied to a toothbrush without displacement, the bristles might abrade the material unevenly, meaning a single vertical wear profile may not be representative of the area brushed. The daily recommended time for brushing with toothpaste is 2 min twice, meaning a given tooth surface might typically be in contact with the toothbrush for a maximum of 5 s twice daily [5]. Therefore one hour of brushing in this experiment may be equivalent to one year of life for a tooth surface.

It is very difficult to extrapolate the results of the present study to a clinical situation, as the oral cavity is subject to changes in pH and temperature, a continuous flow of saliva, microbiological activity, occlusal load, as well as many other factors. In spite of the limitations of the present study, brushing caused abrasion of dental casting alloys and ceramic and the intensity of which depended upon the restorative material and the RDA of the toothpaste [31–35].

However, brushing dental casting alloys using a powered toothbrush and applying a load of 250 g with toothpaste of RDA of about 50, one need not expect significant consequences from the clinical point of view.

5 Conclusions

This study suggests that dental casting alloys and ceramic are susceptible to abrasion by brushing with an electric toothbrush. In general, the amount of mass loss is proportional to the RDA value of the toothpaste. The increase of the microhardness was due to the plastic deformation produced by the abrasion and surface roughness do not presents apparent increase by the inclusion of the abrasive particles on the material roughness. These variations will produce an important increase on the corrosion behavior and ion release, as can be observed in Part II, Consequently, the toothbrushed can have were clinically relevant.

Acknowledgements This study was supported in part by a grant of Fundació Josep Finestres (FBG 302982/2004). The authors are grateful to the technicians Narcís Ros, Francisco Sacristán, and Joan Mestres for producing the specimens and Robin Rycroft for language assistance. The authors also thank Dentaureum® and Braun-OralB® for their contribution of investment and power toothbrushes respectively.

References

1. C. Deery, M. Heanue, S. Deacon, P.G. Robinson, A.D. Walmsley, H. Worthington, W. Shaw, A.M. Glenly, J. Dent. **32**, 197–211 (2004)
2. N.C. Sharma, C.R. Goyal, J.G. Qaqish, M.A. Cugini, M.C. Thompson, P.R. Warren, J. Dent. **33**, 11 (2005)
3. J.I. Hefferren, J. Dent. Res. **58**, 1535–1543 (1979)
4. ISO 11609. *Dentistry-toothpastes requirements, test methods and marking* (International Organisation for Standardization, Geneva, 1995) pp. 1–10
5. S. Hooper, N. West, M. Pickles, A. Joiner, R. Newcombe, M. Addy, J. Clin. Periodontol. **30**, 802–808 (2003)
6. T. Attin, U. Koidl, W. Buchalla, H.G. Schaller, A.M. Kielbassa, E. Hellwig, Arch. Oral Biol. **42**, 243–250 (1997)
7. M. De Menezes, C.P. Turssi, A.T. Hara At, D.C. Messias, M.C. Serra, Clin. Oral Invest. **8**, 151–155 (2004)
8. N. West, M. Addy, J. Hughes, J. Oral Rehabil. **25**, 885–895 (1998)
9. N. Tanoue, H. Matsumura, M. Atsuta, J. Prosthet. Dent. **84**, 93–97 (2000)
10. R. Richmond, T.V. Macfarlane, J.F. Mccord, Dent. Mater. **20**, 124–132 (2004)
11. C. Haselden, J.A. Hobkirk, G.J. Pearson, E.H. Davies, J. Oral Rehabil. **25**, 335–339 (1998)
12. K. Kawai, Y. Iwami, S. Ebisu, J. Oral Rehabil. **25**, 264–268 (1998)
13. N. Anil, S. Bolay, Int. J. Prosthodont. **15**, 483–487 (2002)
14. Y. Momoi, K. Hirosaki, A. Kohno, J.F. McCabe, Dent. Mater. **13**, 82–88 (1997)
15. J.C. Wataha, P.E. Lockwood, K.B. Frazier, S.S. Khajotia, J. Prosthodont. **8**, 245–251 (1999)

16. J.C. Wataha, P.E. Lockwood, D. Mettenburg, S. Bouillaguet, *J. Biomed. Mater. Res.* **65B**, 180–185 (2003)
17. J.C. Wataha, P.E. Lockwood, M. Noda, S.K. Nelson, D.J. Mettenburg, *J. Prosthet. Dent.* **87**, 94–98 (2002)
18. W. Geurtsen, *Crit. Rev. Oral Biol. Med.* **13**, 71–84 (2002)
19. G. Schmalz, P. Garhammer, *Dent. Mater.* **18**, 396–406 (2002)
20. R.W. Wassell, A.W. Walls, J.G. Steele, *Brit. Dent. J.* **192**, 199–211 (2002)
21. J.C. Wataha, *J. Prosthet. Dent.* **87**, 351–363 (2002)
22. R. Wang, A. Fenton, *Quintessence Int.* **27**, 401–408 (1996)
23. I. Watanabe, C. Ohkubo, J.P. Ford, M. Atsuta, T. Okabe, *Dent. Mater.* **16**, 420–425 (2000)
24. C. Ohkubo, I. Watanabe, J.P. Ford, H. Nakajima, T. Hosoi, T. Okabe, *Biomater.* **21**, 421–428 (2000)
25. J. Tagami, M. Toledano, C. Prati, 3rd International Kuraray Symposium (Adv. Adhesive Dent. Kuraray Co. Ltd. Cirimido, Italy, 1999) pp. 59–73
26. J. Pena, F.J. Gil, J.M. Guilemany, *Acta. Materialia.* **50**(12), 3117–3126 (2002)
27. J.F. Lopez-Alias, J. Martinez-Gomis, J.M. Anglada, M. Peraire, *Dent. Mater.* **22**, 832–837 (2006)
28. G.A. Van Der Weijden, M.F. Timmerman, P.A. Versteeg, M. Piscoer, U. Van Der Velden, *J. Clin. Periodontol.* **31**, 620–624 (2004)
29. G.I. Mccracken, J. Janssen, M. Swan, N. Steen, M. De Jager, P.A. Heasman, *J. Clin. Periodontol.* **30**, 409–413 (2003)
30. J.J. Hefferren, *Adv. Dent. Res.* **16**, 16 (2002)
31. F.J. Gil, J.A. Planell, *J. Biomed. Mater. Res-A.* **48**, 682–688 (1999)
32. F.J. Gil, J.M. Manero, J.A. Planell, *J. Mater. Sci.* **30**, 2526–2530 (1995)
33. J.M. Guilemany, F.J. Gil, *J. Mater. Sci.* **26**, 4626–4630 (1991)
34. J. Muntasell, J.L.L. Tamarit, E. Cesari, J.M. Guilemany, F.J. Gil, *Mater. Res. Bull.* **24**, 445–452 (1989)
35. J. Muntasell, J.L.L. Tamarit, J.M. Guilemany, F.J. Gil, E. Cesari, *Mater. Res. Bull.* **23**, 1585–1590 (1988)

Dental casting alloys behaviour during power toothbrushing with toothpastes of various abrasivities. Part II: corrosion and ion release

C. Molina · Ll. Nogués · J. Martínez-Gomis · M. Peraire · J. Salsench · P. Sevilla · F. J. Gil

Received: 13 October 2007 / Accepted: 11 March 2008 / Published online: 4 April 2008
© Springer Science+Business Media, LLC 2008

Abstract The purpose of this study was to evaluate the long term effect of abrasivity of toothpastes normally used over the corrosion behavior and ion release of the different dental casting alloys. Three dental casting alloys (Ni–Cr, Co–Cr and commercially pure Ti) were studied. Four specimens of each material were immersed, brushed without paste or brushed with one of four toothpastes of different Relative Dentine Abrasivity (RDA 50, 52, 80, and 114). An electric toothbrush with a load of 250 g was used for 420 min. Corrosion behavior was determined by means a potentiostat with high sensitivity and the ion release determined by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. Two-way ANOVA and non-parametric tests were used to detect significant differences. Titanium specimens exhibited the best corrosion behavior after and before the toothbrushed, being the worst of the three alloys the Cr–Ni. Titanium oxide produced spontaneously on the Ti surface is the main cause of the high corrosion resistance of the material. However, the eutectoid of the CrNi with chemical composition between different phases produces pitting on

the phases boundaries with an important decrease of the corrosion resistance. Besides, the CrNi produces high values of the Ni and Cr release. Slight increment in roughness were observed after toothbrushing and depended on the material but not on the toothpaste used. The increase of the microhardness (residual stresses) provokes a decrease of the corrosion resistance and an increase of the ion release.

1 Introduction

Corrosion may be described as the deterioration of materials by aggressive action of the environment (atmosphere and oral fluids). This term is used for metals, and the mechanism of corrosion is mainly electrochemical. Corrosion is said to be continuous in the mouth, because these ions are removed with the abrasion of foods, liquids and toothbrushes [1–3].

Corrosion of dental alloys may result in biological, functional and aesthetic effects. Besides, in corrosion processes metal ions are released and may come into contact with cells and tissues in the immediate environment, or be distributed throughout the body, mainly to the intestine canal. If these ions are not biocompatible, then the organism may be injured (toxicity and risk of sensitization) if they are absorbed in sufficient quantity [4–7].

In vitro electrochemical techniques have been proven to be sufficiently sensitive to measure even a low corrosion rate; moreover, they are quick and convenient and are now used by many researchers [1, 5, 6], although the clinical relevance of these techniques is heavily debated.

The aim of this study is to evaluate, in vitro, the effect of toothbrushing on ion release and corrosion resistance of different dental alloys using rotation oscillating toothbrushing and different toothpastes in artificial saliva.

C. Molina · Ll. Nogués · J. Martínez-Gomis · M. Peraire · J. Salsench
Faculty of Dentistry, Department of Prosthodontics,
Universitat de Barcelona, Barcelona, Spain

P. Sevilla
Catalonia Bioengineering Institute (IBEC), Department
of Materials Science and Metallurgical Engineering,
Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona, Spain

F. J. Gil (✉)
Catalonia Bioengineering Institute (IBEC), Department
of Materials Science and Metallurgical Engineering,
ETSEIB, Universitat Politècnica de Catalunya,
Av. Diagonal 647, 08028 Barcelona, Spain
e-mail: francesc.xavier.gil@upc.edu

2 Material and methods

The materials and treatments realized were the same of the Part I of this work.

The schematic electrical set-up used to measure the electrochemical parameters is shown in Fig. 1. The corrosion cell used is a glass cell with the working electrodes and a saturated Ag/AgCl electrode used as a reference (VidraFoc Spain). The distance from the reference electrode to samples was 25 mm. The ratio of anode surface to the cathode surface was equal to one. Dental alloys were kept immersed in the electrolyte for all the measurements taken. The electrolyte is artificial saliva at a temperature of 37°C and pH 6.7 with the composition given in the Table 1. The electrolyte is changed for each experiment. The corrosion tests were realized before and after of the abrasive treatment, described in Part I.

The current versus time in the galvanic coupling studied was controlled by a Hewlett Packard potentiostat (USA). The variation of the potentials in an open short circuit was controlled by a Digital Multimeter & Scanner Resistance (Volatalab Radiometer, France). Using this type of assembly it is possible to measure at the same time the current and the common potential (short potential) versus time of the

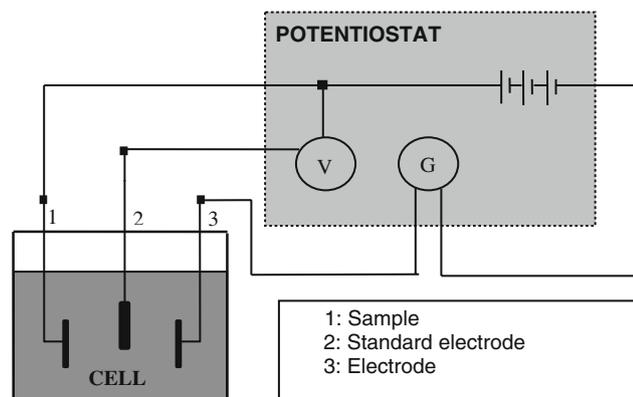


Fig. 1 Schematic electrical set-up used to measure the electrochemical parameters

Table 1 Chemical composition of the artificial saliva

Compound	Composition (g/dm ³)
K ₂ HPO ₄	0.20
KCl	1.20
KSCN	0.33
Na ₂ HPO ₄	0.26
NaCl	0.70
NaHCO ₃	1.50
Urea	1.50
Lactic acid	Until pH = 6.7

galvanic coupling studied. More or less similar assemblies were used by other authors in measurements of Evans diagrams of galvanic couplings [6, 8–11]. The overall system was controlled using PC-compatible computer. The preparations of the samples and the corrosion test carried out followed the ASTM standards G8 and G15 [12].

The specimens were subjected to the following measuring cycle:

- Immersion in the de-aerated electrolyte for 250 min with recording of the open potential of each electrode.
- By means of a potentiostat the potential at intervals of 50 mV until 1.6 V was increased. Recordings of the variation of the galvanic current density, potential, etc. were obtained and the Tafel slopes were determined from the Evans diagrams. In order to determine these diagrams, it is very important to record the polarization curves in a pseudostationary manner. In this study, the 250 min of immersion of specimens was regarded sufficient.

The microstructure of the different dental materials was observed before corrosion processes by optical microscopy (MEF 4.Olympus, Japan). The corroded surfaces were observed by scanning electron microscopy (JEOL 6400, Japan) in order to observe the pitting zones and by means of X-ray dispersive energy microanalysis (Lynk, USA) to determine the chemical composition of the places more prone to corrosion.

Ten millilitres of solution was extracted before the tooth brushed in order to analyse the metallic ions released. The container was perfectly protected in order that no impurity interfered with the results. The quantification of the ions released was carried out by ICP-MS measurement (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry) (IZASA, Spain).

3 Results and discussion

Five specimens of each alloy were tested by electrochemical methods. Each specimen was polarized five times and polished before the tests, then the mean values were calculated: the critical current density (i_{cr}), the passive current density (i_p), the corrosion potential (E_{corr}) and the critical pitting potential (E_{cp}), as can be observe in Table 2 for each system (material-paste with different RDA). The light increase of microhardness produces a decrease of the corrosion resistance due to the increase of the surface residual stress by the abrasion process [13, 14]. The different polarization tests for each sample do not showed changes in the results for the different magnitudes.

The material with higher current density at a given potential, is the more prone to corrode. Cp Titanium had

the most passive ($0.85 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) and Nickel–Chromium alloy had the most active ($1.9 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) critical current density values. The value for the CoCr was $1.11 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. If passive current density is low, the alloy is said to passivate more easily. The passive current density values were $0.68 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ for the Titanium, $0.80 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ for CoCr and $1.00 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ for Ni–Cr alloy was the most active alloy, with a pitting potential value of +90 mV. This potential is +443 mV for CoCr and +555 mV for cp Ti [1, 15].

Titanium is one of the most corrosion-resistant materials used for biomedical applications. The oxide that forms on titanium provides the corrosion resistance under static conditions, and it has often been reported that titanium is not susceptible to pitting and/or crevice corrosion phenomena [16].

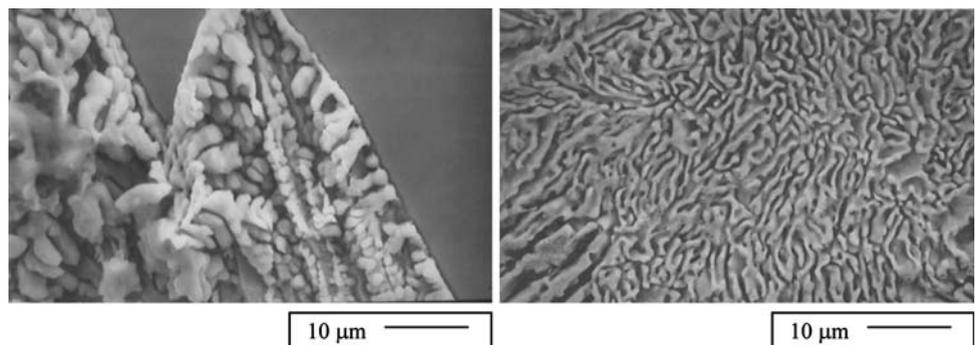
In all the cases, the current density increases and the corrosion potential decrease significantly when the abrasivity of the toothpaste is bigger (Table 2). This abrasivity increases the surface microhardness due to the internal stresses produced in the surface of the titanium brushed that favor the corrosion processes [17].

In the other hand, chromium is added to the nickel-based alloys to improve the alloy’s ability to form a protective oxide film on the surface. It has been suggested that chromium content from 16% to 27% will provide an optimum corrosion resistance for the nickel-based alloys, while the addition of molybdenum will also further enhances the corrosion resistance [17–19]. Alloys with lower chromium content may not be able to develop oxide films adequate for corrosion resistance. The microstructure of the nickel-chromium alloy before corrosion test is shown in the Fig. 2. This reveals its dendritic structure and an eutectic phase, which is susceptible to preferential corrosion [20]. It can be observed in the Scanning Electron Microscopy that an etched surface is showing corrosion of the preferential phase of the eutectic and thus a disruption of the oxide film (Fig. 2). This alloy presents localized corrosion phenomena. The phases formed by the minor alloying elements have been shown to have a significant effect on the corrosion properties of the nickel-based alloys [20]. The corrosion results can be observed in Fig. 3 for the NiCr alloy brushed. Ti and CrCo present only one phase in

Table 2 Corrosion parameters analysed for the different metals and alloys with different toothpastes

Alloys	Microhard. (HVN)	E_{nat} (mV)	i_{cr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	i_{p} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{CORR} (mV)	E_{cp} (mV)
Ti	480.5	0.024	0.85	0.68	−20	+555
Ti abraded RDA 50	499.0	0.022	1.02	0.78	−30	+550
Ti abraded RDA 52	503.2	0.020	1.15	0.82	−32	+540
Ti abraded RDA 80	510.2	0.019	1.19	0.85	−35	+536
Ti abraded RDA 114	515.6	0.016	1.21	0.90	−41	+530
CrCo	527.8	−0.121	1.11	0.80	−45	+443
CoCr abraded RDA 50	543.2	−0.223	1.21	0.90	−52	+343
CoCr abraded RDA 52	545.0	−0.225	1.31	0.95	−55	+312
CoCr abraded RDA 80	550.1	−0.235	1.43	0.99	−62	+301
CrCo abraded RDA 114	559.2	−0.289	1.56	1.10	−71	+298
NiCr	312.7	−0.130	1.90	1.00	−100	+90
NiCr abraded RDA 50	339.6	−0.144	1.99	1.20	−110	+78
NiCr abraded RDA 52	340.2	−0.158	2.08	1.25	−125	+69
NiCr abraded RDA 80	351.6	−0.168	2.14	1.30	−130	+60
NiCo abraded RDA 114	370.0	−0.171	2.30	1.33	−134	+58

Fig. 2 Microstructure of NiCr alloy



their microstructures and consequently there are not differences in the chemical composition in the material. This fact produces an important increase in the corrosion behavior.

The results of the ion release are shown from Fig. 4. It should be emphasized, in the first place, that the ion release in the titanium material does not reach 40 ppb after tooth brushed. This low release is due to the passivating film of titanium oxide (inert coating) that reduces the metallic ion diffusion to the external environment [21].

In relation to the Nickel–Chromium alloy produces the largest amount of ion release, as can be appreciated in Fig. 4. This greater ion release in the environment can be justified because this alloy presents the least resistance to

corrosion and accordingly presents a larger amount of products of corrosion released to the environment [22].

The Nickel–Chromium alloy microstructure is not single phase and accordingly does not present chemical homogeneity in all its structure like the other alloys studied. The Chromium–Nickel alloy presents solidification dendrites and around these a laminar eutectic structure. This means in effect that there are plates one beside the other with a different chemical composition, so accordingly the structure acts as if it were an electrochemical cell [23]. The alloy should be chemically homogenized at high temperature to improve the performance against corrosion and the ion release of the alloy, followed by a rapid cooling to avoid metallic diffusion and to produce a chemically homogeneous structure.

Although the quantity of Ni ions released is much below the 300–500 μg corresponding to the critical concentration to induce allergy [24], even in the case of untreated surfaces, this quantity might be enough to induce long-term inflammatory responses or alter cells behavior. Sun et al. [25] showed that even at subtoxic concentrations, metal ions can alter osteoblast behavior. For Ni ions, a significant decrease in Alkaline Phosphatase Activity (ALP) and DNA synthesis has been observed. Other works have shown that Ni ions could be responsible for inducing the secretion of different cytokines involved in the inflammatory process. Wataha et al. [26] observed an increase of IL1 β secretion by macrophages at Ni concentrations known to be released by NiTi dental materials. Moreover, in another study [27], they also demonstrated that the quantity of IL1 β secreted from monocytes due to Ni ions release (7.2 $\mu\text{g}/\text{ml}$) was sufficient to indirectly induce ICAM1 (Intracellular Adhesion Molecules that are involved in the recruitment of other inflammatory cells) secretion on endothelial cells. Finally, Christiansen et al. [28] showed that even a quantity as small as 1.2 $\mu\text{g}/\text{ml}$ of Ni could induce an increase in lymphocytes proliferation and IL10 secretion in subjects allergic to Ni. Thus, the results obtained might be of great importance to improve the long-term biocompatibility properties of the material and to reduce sensitization to Ni and allergies.

Acknowledgements The authors are grateful to CICYT for the financial support of this study.

References

1. J. Geis-Gerstorfer, *J. Dent.* **22**, 247–251 (1994)
2. P. Branemark, I. Hansson, R. Adell, U. Lindstrom, J. Hallen, O. Ohman, *Scand. J. Plast. Reconstr. Surg.* **11**(Supp1), 16 (1977)
3. R. Adell, U. Lekholm, U. Rocker, P. Branemark, *Int. J. Oral Surg.* **6**, 387–416 (1981)
4. P. Branemark, R. Adell, T. Albrektsson, *Adv. Biomater.* **4**, 133–141 (1982)

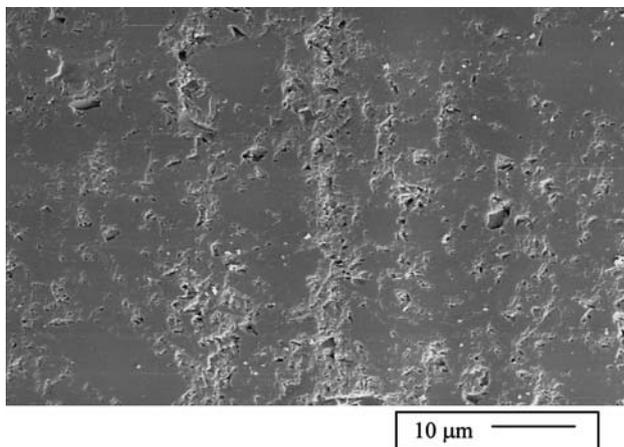


Fig. 3 Corrosion localized for the NiCr alloy

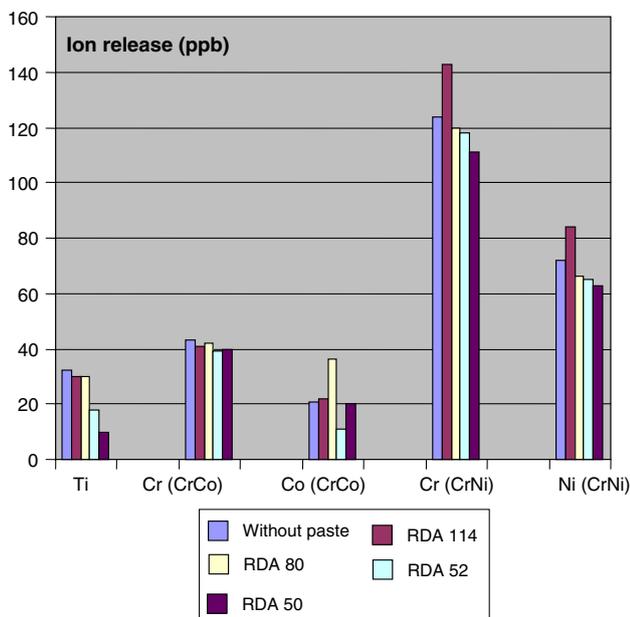


Fig. 4 Ion release for each alloy and toothpaste used

5. I. Ericsson, U. Lekholm, P. Branemark, J. Lindhe, P.O. Glantz, S. Nyman, *J. Clin. Periodontol.* **13**, 307–312 (1986)
6. L. Reclaru, J.M Meyer, *J. Dent.* **22**, 159–168 (1994)
7. N.K. Sarkar, R.A. Fuys, J.W. Stanford. Applications of electrochemical techniques to characterize the corrosion of dental alloys, in *Corrosion and Degradation of Implant Materials*, ed. by B.C. Syrett, A. Acharya (ASTM, 1979), pp. 277–294
8. D. Brune, *Biomaterials* **7**, 163–175 (1996)
9. J. Lee, L.C. Lucas, J. O’neal, W. Lacefield, J.E. Lemons, *J. Dent. Res.* **64**, 317 (1985)
10. H. Hero, J. Valderhang, R.B. Jorgensen, *Dent. Mater.* **3**, 324–328 (1987)
11. B.I. Johansson, L.C. Lucas, J.E. Lemons, *J. Biomed. Mater. Res.* **23**, 349–361 (1989)
12. Annual Book of ASTM Standards. Metals Test Methods and Analytical Procedures. Wear and Corrosion; Metal Corrosion. 3.02 (1992), pp. 56–85
13. C. Aparicio, F.J. Gil, C. Fonseca, M. Barbosa, J.A. Planell, *Biomaterials* **24**, 263–273 (2003)
14. M. Vallet-Regí, I. Izquierdo-Barba, F.J. Gil, *J. Biomed. Mater. Res.* **67**, 674–678 (2003)
15. L. Reclaru, J.M Meyer, *J. Dent.* **22**, 159–168 (1994)
16. F.J. Gil, M.P. Ginebra, J.A. Planell, *J. Biomed. Mater. Eng.* **12**, 271–281 (2002)
17. L.C. Lucas, J.E. Lemons, *Adv. Dent. Res.* **6**, 32–37 (1992)
18. T.K. Vaidyanathan, A. Prasad, *J. Dent. Res.* **60**, 707–715 (1981)
19. M. Maredlk, Corrosion in a biological environment. In: *Biocompatibility, toxicity, and hypersensitivity to alloy systems used in dentistry*. Ann. Arbor (MI). The University of Michigan School of Dentistry (1986), pp. 103–122
20. L. Gettleman, F.H. Coks, L.A. Darmiento, P.A. Levine, S. Wright, *J. Dent. Res.* **59**, 689–707 (1980)
21. D. Rodriguez, F.J. Gil, E. Jorge, A. Zapata, J.A. Planell, *J. Mater. Sci Mater. Med.* **10**(12), 847–852 (1999)
22. J. Lee, L. Lucas, J. O’neal, W. Lacefield, J. Lemons, *J. Dent. Res.* **64**, 317 (1985)
23. S. Canay, M. Öktemer, *J. Dent. Res.* **23**(4), 279–287 (1992)
24. H.H. Huang, Y.H. Chiu, T.H. Lee, S.C. Wu, H.W. Yang, K.H. Su, C.C. Hsu, *Biomaterials* **25**, 3585–3592 (2003)
25. Z.L. Sun, J.C. Wataha, *J. Biomed. Mater. Res.* **34**, 29–37 (1997)
26. J.C. Wataha, S. Ratanasathienz, C.T. Hank, Z. Sun, *Dental Mater.* **12**, 322–327 (1996)
27. J.C. Wataha, P.E. Lockwood, M. Marek, M. Ghazi, *J. Biomed. Mater. Res.* **45**, 251–257 (1999)
28. J. Christiansen, G. Farm, R. Eid-Forest, C. Anderson, K. Cedersbrant, P. Hultman, *Contact Dermatitis* **55**, 98–109 (2006)