

INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA

Nuevos materiales vitrocerámicos para restauración dental del sistema $\text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2$

Ph.D. Pio Callejas, J. M^a. Rincón

Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Instituto de Cerámica y Vidrio, Depto. Cerámica, grupo medioambiente
Doctor en Ciencias Químicas, Univ. Autónoma de Madrid (España)

La demanda clínica de implantes totalmente cerámicos está aumentando. Es evidente que se necesita disponer de materiales cerámicos tenaces, estables a largo plazo y con apariencia similar a la pieza dental natural. Las cerámicas de circona estabilizada con ytria están aplicándose con éxito. Sin embargo, en los últimos años, estudios in vitro muestran problemas de envejecimiento y estabilidad para este material, así como transformaciones de fases cristalinas indeseables para las prestaciones mecánicas del mismo. Los materiales vitrocerámicos, por su flexibilidad de diseño composicional y estructural pueden jugar un papel clave como recubrimientos estéticos y sustituir a las circonas estabilizadas evitando los problemas de crecimiento subcrítico de grietas que éstas presentan. Por tanto, el objetivo de este trabajo es la obtención y caracterización de materiales vítreos de disilicato de litio para recubrimiento dental partiendo de un carbonato de litio boliviano, en concreto del Salar de Uyuni-Potosí, realizado con aditivos de CaF_2 , P_2O_5 , B_2O_3 , ZrO_2 , La_2O_3 y K_2O . Se han realizado ensayos de adhesión sobre una aleación metálica comercial Cr-Co para prótesis dental. En la preparación de estos recubrimientos se ha empleado un horno vertical al vacío con diferentes ciclos de tratamiento térmico. En la caracterización de las materias primas y los materiales vitrocerámicos se han utilizado los métodos de FRX, microscopía de calefacción, DRX, ATD/ TG, espectroscopía Raman, microscopía electrónica de barrido (MEB/ EDS) y microscopía óptica de reflexión (MOR). Por último, se ha determinado la dureza Knoop del recubrimiento vitrocerámico. La textura, resistencia mecánica y coloración obtenida en estos materiales abren expectativas para su empleo en aplicaciones dentales.

1 Introducción

Los biovitrocerámicos pueden usarse en la sustitución osteoarticular como ya quedó expuesto en una amplia y pionera revisión realizada por Rincón y col. en 1984 [1]. En dichos años existían aun pocos trabajos de investigación sobre el empleo de materiales vitrocerámicos en implantes quirúrgicos a pesar de sus posibilidades por la versatilidad de su composición y de los métodos para obtener estos materiales con diversas microestructuras y prestaciones de tipo mecánico y en cuanto a durabilidad química de los mismos [1]. En dicha revisión aun así, se recoge el hecho de que ya en dicha época se había ensayado el implante de este tipo de material en un fémur de mono durante seis meses, habiendo permanecido intacto el segmento implantado con una interfase nítida [2]. Se menciona incluso los vitrocerámicos en revisiones publicadas en aquella época también en español [3] y en años posteriores se iniciaron investigaciones en materiales vitrocerámicos de apatito-wollastonita por Rincón y Callejas [4,5]. Por tanto, se recogen en este capítulo recientes investigaciones realizadas para la aplicación dental de materiales vitrocerámicos sobre composiciones originales del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ desarrolladas por el mismo grupo de investigación y en este caso partiendo por primera vez de materias primas naturales de litio de origen boliviano.

2 Diseño de la composición y preparación del vidrio de partida

El vidrio de partida se ha formulado dentro del campo de cristalización del disilicato de litio ($\text{Li}_6[\text{Si}_2\text{O}_7]$: $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 + \text{Li}_2\text{SiO}_2$) que se recoge en la figura 8.1 dentro de los

| | | |
|--|-------|---------------------|
| SiO ₂ | 70,00 | 70,70 |
| Li ₂ O | 16,00 | 16,16 |
| Al ₂ O ₃ | 3,00 | 3,03 |
| P ₂ O ₅ | 3,00 | 3,03 |
| ZrO ₂ | 2,50 | 2,53 |
| K ₂ O | 2,00 | 2,02 |
| B ₂ O ₃ | 1,00 | 1,01 |
| CaF ₂ | 1,00 | 1,01 |
| La ₂ O ₃ | 0,5 | 0,51 |
| Impurezas_ (NaO,MgO, Cl _r , ,_otros)_ | 1,00 | T |
| Suma_total_ | 100 | Normalizado_____100 |

Tabla 1 Composición química del vidrio original (% peso).

3 Caracterización del vidrio original

3.1 Determinación de la variación de la viscosidad

La variación que experimenta la viscosidad a lo largo del intervalo térmico por el que pasa un vidrio, desde la temperatura ambiente hasta su intervalo de fusión es de varios órdenes de magnitud. El material rígido obtenido después del enfriamiento a velocidades elevadas de un fundido estable, normalmente es totalmente vítreo y sólo experimenta importantes cambios estructurales cuando se somete a un proceso térmico de nucleación y crecimiento cristalino (denominado proceso de cristalización). Por tanto, la variación de viscosidad con la temperatura de calentamiento de un vidrio es siempre un parámetro indispensable para conocer posteriormente el comportamiento de cristalización de vidrios [9].

Para determinar la curva de viscosidad– temperatura en el vidrio de partida en este caso se ha utilizado un microscopio de calefacción de alta temperatura. Es un método indirecto que consiste en someter la muestra, previamente pulverizada y prensada, a un calentamiento desde temperatura ambiente hasta la zona de temperatura de fluidez del vidrio. En la figura 8.3, se observa la geometría

de la probeta a 952°C y a 961°C que corresponde al punto de reblandecimiento o suavización de las aristas de la probeta (10⁶ poises) y al punto de media bola o de forma semiesférica (10^{4.5} poises) respectivamente. El punto de fluidez o fusión (10^{4.2} poises) no se ha podido registrar en el caso de este vidrio debido a su rápida fluidez cuando pasa desde el punto de media bola, por lo que estimamos que en cualquier caso se encuentra en este caso por encima de los 1100°C.

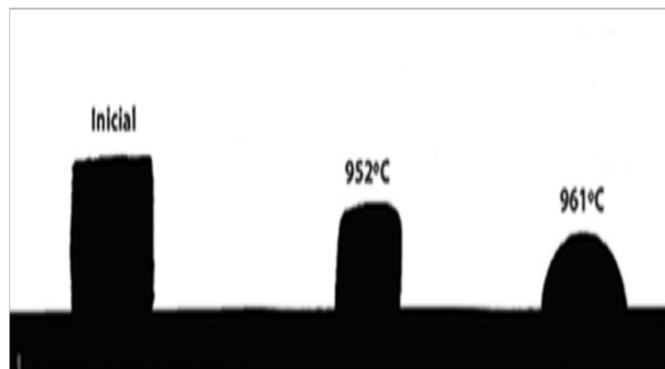


Fig. 3 Imágenes seleccionadas del ensayo de microscopía de calefacción del vidrio original, realizada a una velocidad de calentamiento de 10 °C por minuto.

3.2 Análisis Térmico Diferencial (DTA)

En las trazas o registro del cambio térmico del vidrio original obtenido por DTA (Fig.4) se observan dos picos cuya posición viene determinada por la composición química, la estructura cristalina de la sustancia y los cambios energéticos (efectos exotérmicos) debido a las reacciones que tiene lugar en el cambio estructural [10]. Esta técnica es fundamental no sólo para conocer la tendencia a la desvitrificación de un vidrio, sino también las temperaturas de formación de las fases cristalinas (picos exotérmicos) en el vidrio original. A partir de los datos de DTA, pueden determinarse las energías de activación para la formación de las fases cristalinas en el proceso de desvitrificación de un vidrio, [11]. Esta técnica permite además desarrollar métodos para estimar las energías de activación de la nucleación y del crecimiento cristalinos e incluso para evaluar las actividades relativas de diferentes agentes nucleantes de determinadas fases cristalinas [12].

En el caso del vidrio original de disilicato de litio aquí investigado se observa claramente el punto de inflexión a

unos 450 °C, seguido de dos picos exotérmicos de cristalización a 600° y 770 °C respectivamente. La fusión de la fase del primer pico exotérmico se observa a unos 960 °C, debiendo ocurrir la fusión de la segunda fase a temperaturas mayores de 1100 °C por la tendencia que se observa en el trazo final del termograma y de acuerdo con lo antes comentado para el ensayo de microscopía de calefacción respecto a la temperatura final de fluidez de este vidrio.

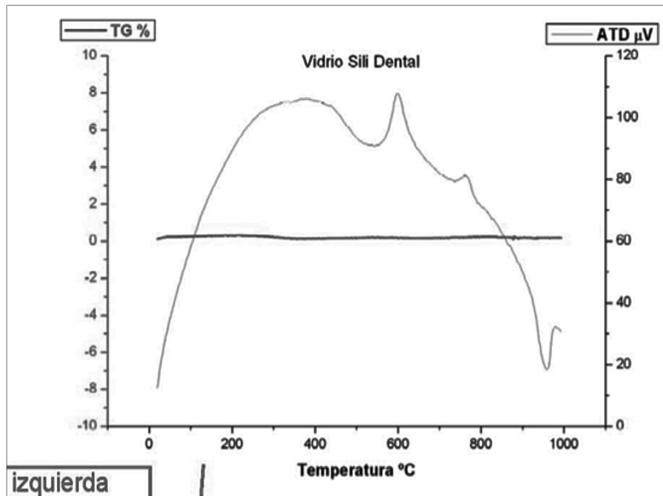


Fig. 4 Análisis Térmico (ATD/TG) del vidrio dental (frita).

Según estos resultados y las investigaciones previas sobre vidrios del sistema $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ antes mencionada [7], se ha seleccionado el intervalo de 750-800 °C para llevar a cabo el tratamiento térmico de cristalización de este vidrio de disilicato de litio durante un tiempo de larga duración para asegurar la cristalización total del vidrio en volumen (8 horas) y con un ciclo de dos etapas de tratamiento: nucleación y crecimiento cristalino.

4 Cristalización del vidrio original

Como es evidente que la cristalización del vidrio obtenido está precedida y condicionada por el fenómeno de separación de fases o inmiscibilidad líquido-líquido en el caso de los vidrios de silicato de litio, lo que condiciona la nucleación en las interfases correspondientes [7], la mayor parte de los materiales vitrocerámicos para aplicaciones dentales en el mercado se obtienen a partir de este tipo de vidrios conteniendo óxido de litio. Se sabe además desde hace tiempo [13] que la presencia de litio, con su

elevada intensidad de campo iónico, favorece la cristalización total del vidrio original. Aun así, es frecuente añadir otros óxidos que actúen como nucleantes de la cristalización para hacer la extensión de la misma más homogénea sobre el material de acuerdo con el diseño geométrico del mismo y también con la finalidad de mejorar las propiedades físicas, químicas y tecnológicas del producto final como es en este caso. Así pues, en la formulación del vidrio aquí considerado, se han incorporado óxidos de metales de transición a la mezcla vitrificable tales como ZrO_2 y P_2O_5 para obtener un producto vitrocerámico con posibles aplicaciones en cirugía dental con mejores prestaciones que las que pudiese dar un material de composición sencilla de disilicato de litio. Hay mucho trabajo realizado sobre el efecto de este tipo de adiciones sobre el mecanismo de cristalización, pudiendo englobarse ambos óxidos dentro de los dos mecanismos reconocidos tradicionalmente por Mc-Millan [13]; a saber:

1. Mecanismo de cambio de valencia en el que difícilmente entraría la circonita (ZrO_2) ya que no se produce cambio de valencia; pero que, sin embargo, se producen transiciones cristalinas de fase (tetragonal a monoclinica) favoreciendo la nucleación cristalina. Además, se produce un efecto adicional de reforzamiento de las propiedades mecánicas por dicha transición de fase como ha sido ampliamente investigado durante la década de los '80 del siglo anterior para materiales cerámicos obtenidos por sinterización reactiva [14,15].

2. Descompensador de carga: sería el mecanismo por el que actúa la adición del pentóxido de fósforo (P_2O_5), que debido al carácter pentavalente del fósforo encuentra difícilmente acoplamiento en la estructura de la red de silicato del vidrio dando lugar a roturas de enlace, favoreciendo la separación de fases y por tanto, en este caso con esta adición favoreciendo la nucleación y crecimiento cristalino de una manera muy homogénea por todo el volumen del vidrio original durante su calentamiento a elevadas temperaturas. El comportamiento de este tipo de aditivo nucleante de la cristalización del vidrio fué ampliamente investigado en la década de los '70 del siglo pasado por James y col. [16].

Independientemente de otros efectos a que dan lugar estos aditivos como agentes nucleantes o catalizadores de la cristalización, la adición de ambos óxidos (P_2O_5 y ZrO_2) al vidrio aquí investigado da lugar a discontinuidades en la

red vítrea, favoreciendo la nucleación por un mecanismo de tipo heterogéneo [9], pero que produce una dispersión uniforme de cristalitas en masa o en el volumen del material.

El diagrama de DRX del material vitrocerámico obtenido por un tratamiento térmico secuencial en dos etapas a 750 y 800 °C muestra que la fase cristalina principal de este material es el $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$), que coexiste con una pequeña proporción de cristalitas de cuarzo (Fig.5).

Sobre la adición de flúor que se añade en este caso como CaF_2 , se sabe que este ión es muy semejante en tamaño al ión oxígeno ($R_F = 0,140 \text{ nm}$; $R_O = 0,136 \text{ nm}$); por lo que puede incorporarse fácilmente a la red vítrea y posteriormente separarse de la red precipitando cristalizaciones de CaF_2 que es de estructura cúbica y que actúa de hecho como agente nucleante de la cristalización. Igualmente, el ión flúor es más polarizable que el ión oxígeno, dando lugar a estructuras menos estables que por efecto del tratamiento térmico originan también segregaciones y áreas de inmiscibilidad. Este hecho queda confirmado en el caso del vidrio de disilicato de litio aquí formulado tal y como se puede observar en las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) que se incluyen en la figura 6 para el vitrocerámico obtenido a 750 °C de tratamiento térmico.

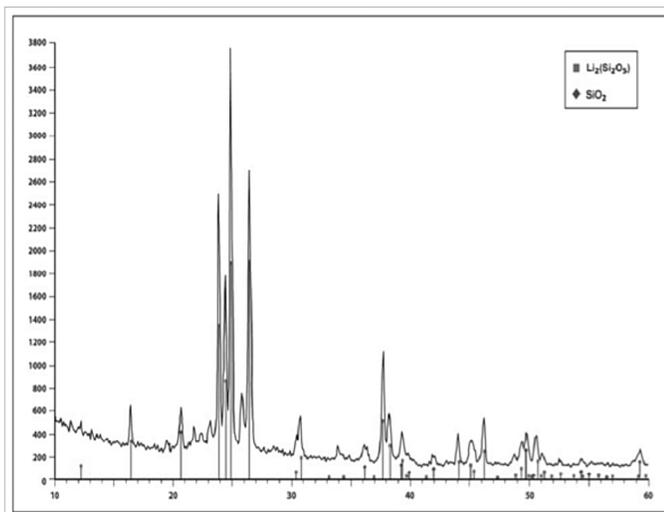


Fig. 5 Difractograma de rayos X del material vitrocerámico.

En el proceso isotérmico de cristalización del vidrio de partida a 750 °C durante 4 horas (Fig. 8.6a) se observa una primera etapa de pre-cristalización que se observa en la macrofotografía de la figura 8.6 y luego al aumentar la temperatura a 800°C durante 4 horas se lleva a cabo la

segunda etapa de cristalización u ordenamiento cristalino del disilicato de litio en forma abundante embebida en la fase vítrea restante. En las mismas observaciones por SEM (Fig.6b) sobre la sección transversal del vitrocerámico de disilicato de litio obtenido a mayor temperatura (800 °C durante 4 horas) se observan además cristalizaciones redondeadas en forma de barras orientadas hacia la superficie del material mientras que en el interior están interconectadas con forma vermicular. El correspondiente análisis por SEM/ EDS (Fig.6c) muestra los elementos mayoritarios que constituyen este material vitrocerámico.

La espectroscopía Raman registrada para el vidrio original y dos materiales vitrocerámicos con sucesiva fracción de volumen de fase cristalina se da en la figura 7. Se observa en dichos espectros la diferencia estructural entre estos tipos de materiales, obteniéndose en los materiales cristalizados emisiones típicas de las especies Q^3 del disilicato de litio con las bandas cercanas a los 1100 cm^{-1} del enlace Si-O y la de 550 cm^{-1} que corresponde a la tensión (stretching) y/o doblado (bending) de los enlaces Si-O-Si; así como un pequeño hombro solapado a menores números de onda que es típico de las especies Q^4 [17].

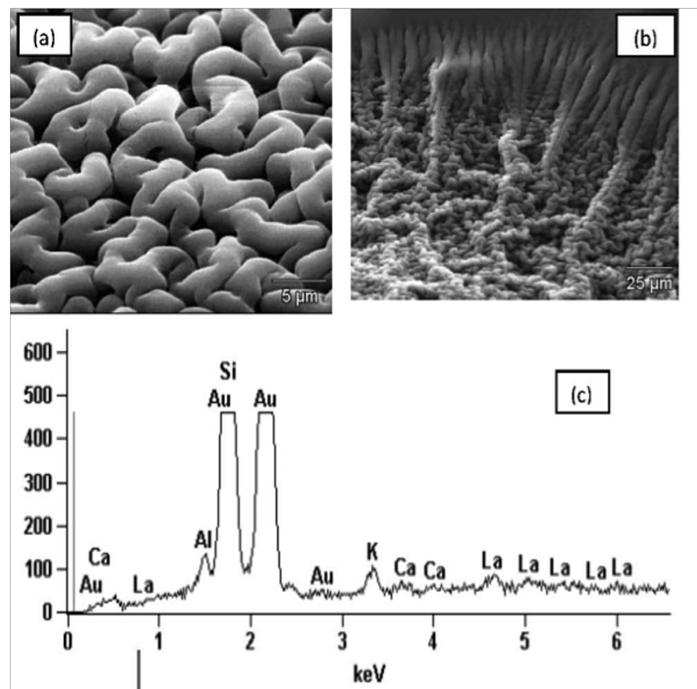


Fig. 6 Imágenes SEM (a) y (b) y análisis por EDS (c) del material vitrocerámico.

En la figura 8 se resume el proceso de cristalización y se muestra una imagen del material vitrocerámico final en volumen después del tratamiento térmico del vidrio.

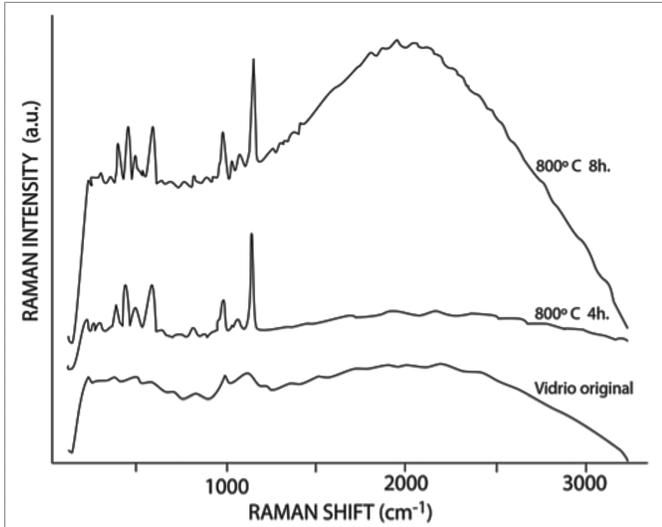


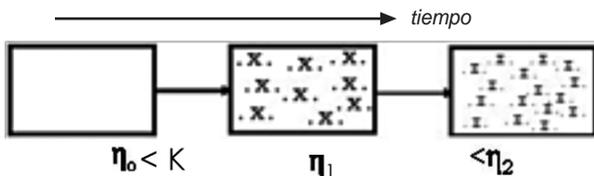
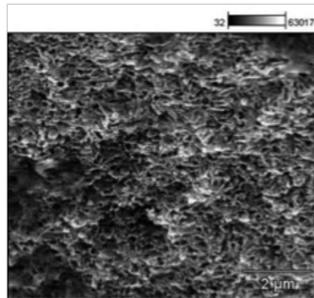
Fig 7 Espectros Raman del vidrio original (curva inferior) y de dos vitrocerámicos de disilicato de litio con diversa fracción de volumen de fase cristalina

Cristalización de vidrios

$$D = 1 - e^{-Kt^n} \quad K = g \cdot I \cdot G^n$$

D = Grado de cristalización en un tiempo W

I = Velocidad de nucleación
K = Parámetro cinético
G = Velocidad de crecimiento
n = Parámetro morfológico
g = Factor de forma



Johson-Mehl-Avrami, Jour.Chem.Phys. 9, 177, 1941

Fig. 8 Proceso de cristalización de vidrios de silicato de litio y microestructura final del material vitrocerámico de disilicato aquí obtenido.

5 Propiedades mecánicas: Microdureza Knoop

Se ha seguido el método de indentación con punta piramidal alargada *tipo Knoop* para determinar la microdureza de los materiales vítreos y vitrocerámicos obtenidos en esta investigación a partir de materias primas naturales bolivianas [18]. De acuerdo a los datos bibliográficos, la resistencia mecánica para algunos materiales del sistema SiO₂-Al₂O₃-K₂O da valores entre 65 y 90 MPa para la leucita (feldespato potásico), valor que es relativamente alto para cerámicas que se usan en la construcción como pavimentos, aunque valores del orden de 650 MPa se suelen obtener con materiales cerámicos de alto contenido de alúmina (99.5 %) usados en cirugía ortopédica en implantes de cadera [1]. Existen, por otro lado, materiales vitrocerámicos obtenidos a partir de basaltos que pueden presentar valores entre 350 y 450 MPa de resistencias a flexión [19].

En la Tabla II se dan los valores que se han obtenido con los vidrios y vitrocerámicos de disilicato de litio en esta investigación. Se observa que la microdureza de los materiales de naturaleza vitrocerámica mejora respecto al vidrio original y también se produce un incremento de esta propiedad cuando el material se obtiene a 800 °C respecto al obtenido a 750 °C que posee un menor grado de cristalización. De la misma manera si se toma de referencia un vidrio convencional tipo “flota” o flotado, se comprueba que la microdureza es mejor para los materiales vitrocerámicos de disilicato de litio investigados en este caso.

| Muestra | HK (GPa) |
|--|----------|
| Vidrio original de disilicato de litio | 3,85 |
| Material vitrocerámico (750 °C) | 4,90 |
| Material vitrocerámico (800 °C) | 5,13 |
| Vidrio flotado industrial comercializado | 4,10 |

Tabla II Microdureza Knoop (GPa) para varios materiales vitrocerámicos.

Otras propiedades mecánicas serán exploradas en trabajos posteriores, incluso el campo de tensiones que se generan

por las cristalizaciones de disilicato de litio según las diversas orientaciones tal y como se hizo previamente en vitrocerámicos de otros tipos como los de basaltos [20] ya que es fundamental conocer dichos campos de tensiones residuales generados por la cristalización con vista a la durabilidad de estos materiales en posibles aplicaciones dentales. Aun así, con los datos hasta aquí obtenidos se aporta, en principio, una idea comparativa sobre el comportamiento de dureza por indentación que pueden tener los materiales vitrocerámicos de disilicato obtenidos con materias primas de litio bolivianas.

6 Aplicación del recubrimiento vitrocerámico sobre un sustrato metálico

Los materiales vitrocerámicos pueden aplicarse como recubrimientos y en este sentido se han realizado numerosas investigaciones en los últimos años que quedan recogidas en una reciente revisión [21]. En el caso de esta investigación se ha explorado la posibilidad de realizar recubrimientos de vitrocerámicos de este “*disilicato de litio boliviano*” sobre una aleación de Cr-Co. Así, en la figura 8.9 se puede observar el resultado de diferentes aplicaciones de recubrimiento vitrocerámico de disilicato de litio. Un molar metálico (Cr-Co), activada su superficie (A) por tratamiento térmico a 600°C/ 1 min se recubrió con una capa opacificante (B), finalmente se aplicó con pincel el vitrocerámico (superficie específica: 0,60 m²/g) como polvo suspendido en agua o secadoo sinterizado en un horno a 980°C/ 12 min a una velocidad de 30°C/ min (C). En la misma figura (imágenes D y F) se observan las interfaces por MOR y MEB respectivamente.

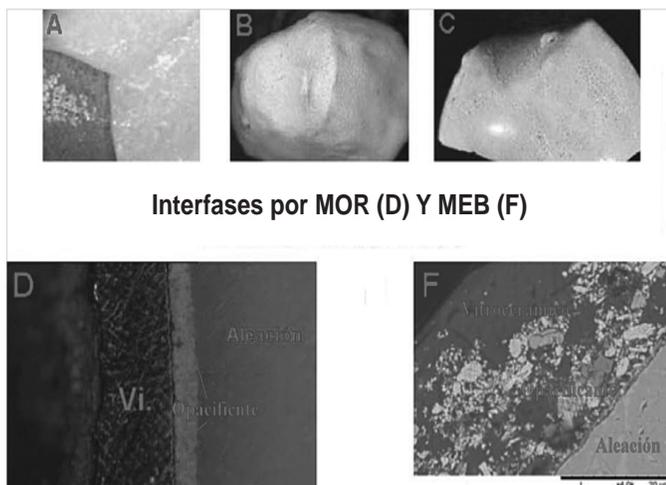


Fig 8.9 Recubrimiento vitrocerámico sobre un sustrato de metal.

7 Obtención de piezas dentales con material vitrocerámico de disilicato de litio

Se ha demostrado que también es posible obtener piezas dentales totales de material vitrocerámico a partir del “*disilicato de litio boliviano*” tal y como se muestra en la figura 10. El proceso de obtención de este material diseñado específicamente en forma de pieza dental será explicado en posteriores publicaciones que siguen de esta investigación que aun está en curso por las perspectivas de aplicación que se han abierto en este campo de la restauración o rehabilitación odontológica.



Fig. 10 Pieza dental obtenida totalmente con material vitrocerámico.

Conclusiones

Se ha obtenido por vez primera un material vitrocerámico partiendo de una materia prima natural de litio boliviana (básicamente constituida por carbonato de litio). Se ha demostrado que este material puede utilizarse como recubrimiento sobre un molar de aleación Cr-Co y que también hay posibilidades de utilizar este material vitrocerámico basado en disilicato de litio sintético en piezas dentales masivas. La textura, resistencia mecánica y coloración obtenidas en esta investigación abren amplias expectativas para el uso de este tipo de vitrocerámicos a partir de litios bolivianos de poder ser empleado en aplicaciones dentales.

Apéndice: Conformado de las piezas dentales

Se incluye como anexo o apéndice un nuevo proceso de colado de piezas que se ha ensayado en esta investigación con “*disilicato de litio boliviano*”. Hemos elegido el método

de colado de barbotina, ya que con este método es posible obtener piezas dentales de geometrías complejas, carillas dentales delgadas y uniformes, las piezas en verde son compactas (Fig. 8.11).

La elección de los aditivos y la relación sólido/ líquido más adecuada para conseguir suspensiones estables útiles con este método se ha realizado mediante un laborioso procedimiento previo basado en los trabajos de Orgaz y col. [22]. La suspensión de las partículas de vidrio molido a menos 10 micras se mezcla con H₂O + 1.5% Dolapix CEC4, caseína como agente ligante y un catalizador de tetrametildeamida. La mezcla se agita hasta obtener una homogenización y se conforma en moldes de polímero o de yeso, se seca a la temperatura ambiente durante 24 horas, luego se realiza un segundo secado en una mufla a 80°C con una velocidad de calentamiento suave de 2°C por minuto. Queda, pues, demostrado que este “*dísilicato sintético boliviano*” es susceptible de ser moldeado por métodos más complejos que los indicados anteriormente.



Agradecimientos

P. Callejas agradece la ayuda del Plan Nacional de investigación en materiales MAT 20076585 por el soporte económico y apoyo recibido para la realización de esta investigación por parte de las siguientes instituciones: ICV y IETcc ambas del CSIC, así como a las universidades de Madrid: UCM y UPM. Se agradece, asimismo, el apoyo científico y la cooperación de F. Barba, ICV-CSIC, como participante del mencionado proyecto y a su director: A. Caballero.

Bibliografía

1. J. M^a. Rincón, F. Martínez. Los vidrios y materiales vitrocerámicos como implantes quirúrgicos. Rev. Esp. de Cir. Ost., 19, 77-95 (1984).
2. L.L. Hench. La fabbricazione dei bioceramici. Ceramurgia, VII, 5, 253-266 (1977).
3. F. Orgaz, J. M^a. Rincón, F. Capel. Materiales biocerámicos y biovidrios. Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr., 26, 1, 13-19 (1987).
4. D. Roque, C. Navarro, J. M^a. Rincón, P. Callejas. Potencial Zeta en biovitrocerámicos de apatito-wollastonita utilizando diferentes modificadores de pH. Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr., 30, 3, 195-198 (1991).
5. P. Callejas, J. M^a. Rincón. Microstructure and microanalysis of bioglasses and g- c from the MgO-CaO-PO-SiO₂ system with ZrO₂ additions. Bioceramics and the Human Body. Ed. A. 252 2 Ravaglioli, A. Krajewski, Amsterdam, Elsevier Applied Science, vol. 1, 244-249 (1992).
6. R. Roy, E. F. Osborn. J. Am. Chem. Soc., 71 [6] 2086-2095 (1949).
7. J.M^a. Rincón y J.M^a. González-Peña. Separación de fases y cristalización de algunos vidrios del sistema Li₂O-SiO₂. Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr., 22, 5, 267-277 (1983).

8. P. Callejas, M^a.F. Barba, J. M^a. Rincón. The effect of TiO₂, ZrO₂ and MgO additions on the crystallization of glasses obtained from muscovite and amblygonite. *J. Mat. Sci. Lett.*, 4, 1171-1173 (1985).
9. J.M^a. Rincón. Principles of nucleation and controlled crystallization of glasses. *Polym. Plast. Technol. Engineering*, 3, 3-4, 309-357 (1992).
10. J. Sesták. "Thermophysical Properties of Solids. Their Measurement and Theoretical Thermal Analysis". En: vol XII, Elsevier, Amsterdam. 1984.
11. A. Marotta, A. Buri, F. Branda, S. Saiello. Nucleation and crystallization of Li₂O.2SiO₂ glass. A DTA study. *Nucleation and Crystallization in Glasses*, vol.4, Ed. J. H. Simmons and al. The Amer. Ceram. Soc., Columbus, Ohio, USA, 146-152 (1982).
12. J.M. Pérez, M. Romero, J. Ma. Rincón. The Application of DTA/ DSC to the study of glass- to glassceramic transformation in glasses from inorganic wastes. *Research Signpost Transworld Research Network*, Trivandrum, Kerala, India (enviado dic. 2011).
13. P.W. Mc Millan. "Glass-Ceramics". Academic Press, New York, 1979.
14. J.M^a. Rincón, P. Fernández, J. Llopis. Characterization of zirconia/mullite ceramics by cathodoluminescence technique. *Appl. Phys. A* 44, 299-303 (1987).
15. J.M^a. Rincón, T.R. Dinger, G. Thomas, J.S. Moya, M^a I. Osendi. Microstructure of mullite/ZrO₂ and mullite/Al₂O₃/ZrO₂ tough ceramic composites. *Acta Metall. Mater.*, 35, 5, 2 232 1175-1179 (1987).
16. Y. Iqbal, W.E. Lee, D. Hölland, P.F. James. Crystal nucleation in P₂O₅-doped lithium disilicate glasses, *J. Mater. Sci.*, 34, 4399 – 4411 (1999).
17. M.M. Mahmoud, D.C. Folz, C.T.A. Suchicital, D.E. Clark. Crystallization of lithium disilicate glass using microwave processing, *J. Am. Cera. Soc.* 95, 2, 579-585 (2012).
18. J.M^a. Rincón, F. Capel. Microindentation behaviour, K_{IC} factor determination and microstructure of some Li₂O-SiO₂ glass-ceramics materials. *Ceram. Int.*, 11, 3, 97-102 (1985).
19. I. Vicente-Mingarro, P. Callejas, J.M^a. Rincón. Materiales vitrocerámicos: El proceso vitrocerámico. *Bol. Soc. Esp. Ceram.Vidr.*, 32, 3, 157-167 (1993).
20. J.S. Park, J. F. Shackelford, J. M^a. Rincón, P. Callejas, I. Vicente-Mingarro. Measurement of residual stress in engineering ceramics by XRD. A case study of a spanish basalt glassceramic. *Bol. Soc. Esp. Ceram.Vidr.*, 29, 6, 419-421 (1990).
21. R. Casasola, J. M^a. Rincón, M. Romero. Glass- ceramic glazes for ceramic tiles: a review. *J. Mater. Sci.* (2011) DOI 10.1007/s10853-011-5981-y.
22. F. Orgaz, L. Santos-Ruiz, F. Capel, F. Barba, J. Becerra. Behaviour of osteogenic to chemically functionalized bioactive glass and glassceramic scaffold surfaces. *Congreso Europeo ECERS XII*, Ed. European Ceramic Society, Estocolmo, 2011.