

Avaliação da viscosidade de vidros empregados em processos de preparação de biocerâmicas dentárias por meio do banco de dados SciGlass®

A. Chimanski (1), R. S. Andrade (1), P. F. Cesar (2), H.N. Yoshimura (1)
¹ Universidade Federal do ABC; ² Universidade de São Paulo
Rua Santa Adélia, 166, Santo André, SP, 09210-170
afonso.chimanski@ufabc.edu.br; humberto.yoshimura@ufabc.edu.br

RESUMO

Diversas biocerâmicas têm sido empregadas em restaurações dentárias. O objetivo deste trabalho foi avaliar a viscosidade da fase vítrea de destes materiais usando o banco de dados SciGlass®, que possibilita calcular a viscosidade em função da temperatura a partir da composição. Os resultados da análise mostraram que: i) no caso dos compósitos, a infiltração espontânea dos vidros de borossilicato contendo óxido de lantânio usualmente é realizada em temperaturas nas quais a viscosidade varia em torno de 10^2 a 10^3 dPa.s, próxima da viscosidade do vidro fundido; ii) no caso das porcelanas de aluminossilicatos sinterizadas sob vácuo, a viscosidade em geral varia entre 10^6 e 10^8 dPa.s, indicando que a sinterização viscosa de porcelanas dentárias é realizada próxima do ponto de amolecimento do vidro. Os resultados foram coerentes com as temperaturas de cada processamento, mostrando consistência dos dados do banco SciGlass® para previsão da viscosidade dos materiais vítreos.

Palavras-chave: processamento, vidro, viscosidade, biocerâmica, odontologia.

INTRODUÇÃO

A preocupação com a aparência sempre foi pertinente à população e, mais recentemente, a busca por um sorriso harmonioso tem impulsionado a odontologia na busca por procedimentos que melhorem a estética das restaurações e próteses utilizadas^(1,2).

As biocerâmicas utilizadas em restaurações dentárias, como compósitos cerâmicos infiltrados com vidro, vitrocerâmicas e porcelanas vítreas, bem como seus métodos de processamento, têm sido desenvolvidos em decorrência destes

materiais resultarem em restaurações dentárias com biocompatibilidade, estabilidade química e qualidades estéticas superiores às restaurações com metais e polímeros. Uma característica importante no processamento destes materiais é a viscosidade da fase vítrea, pois a devitrificação e a formação de bolhas dependem dessa característica⁽³⁾.

Dentre os compósitos infiltrados com vidro, destaca-se o InCeram[®], que usa uma pré-forma cerâmica porosa (Al_2O_3 , $Al_2O_3-ZrO_2$ ou $MgAl_2O_4$) na qual um vidro de borossilicato contendo óxido de lantânio é infiltrado. A infiltração do vidro ocorre de maneira espontânea em alta temperatura (ao redor de $1100^\circ C$) e é governada por forças capilares que possibilitam o líquido, em contato com a superfície externa, fluir pelos poros para dentro do pré-formado cerâmico⁽⁴⁾.

As porcelanas utilizadas em restaurações monolíticas ou em recobrimentos de infraestruturas (metálicas e cerâmicas) podem ser totalmente vítreas ou constituídas de uma matriz vítrea com dispersão de partículas cristalinas⁽⁴⁾. As porcelanas feldspáticas usualmente apresentam composição de aluminossilicato contendo óxidos alcalinos e alcalinos terrosos⁽⁵⁾. Nestas porcelanas alguns pigmentos são utilizados, pois o feldspato utilizado é relativamente puro e sem cor⁽⁶⁾.

Um dos principais bancos de dados usados para previsão de propriedades para uma vasta gama de composições de vidro é o programa SciGlass^{®(7)}. O objetivo deste trabalho foi simular a viscosidade dos materiais vítreos em função da temperatura e composição química para compreender os parâmetros de processo empregados na confecção de biocerâmicas dentárias.

MATERIAIS E MÉTODOS

Utilizou-se o *software* de simulação SciGlass[®] (v.7.7, MDL Information Systems) para calcular a viscosidade dos materiais vítreos em função da temperatura e composição química, baseado no método de Priven⁽⁸⁾. Neste método, a dependência da viscosidade em relação à temperatura e à composição é aproximada pela seguinte equação empírica no caso de líquidos formadores de vidros do sistema binário de borato⁽⁸⁾:

$$\log \eta = -3,5 + [\beta / (\log T - \log \theta_0)]^{1/n} \quad (1)$$

onde, os parâmetros β , n e θ_0 são parâmetros dependentes da composição.

As composições dos vidros utilizadas para as simulações foram obtidas da literatura. Foram investigadas duas séries de composições: a primeira de vidros empregados para a confecção de compósitos cerâmicos infiltrados com vidro e a segunda de porcelanas para confecção de restaurações sinterizadas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A primeira série analisada envolveu vidros para produção de compósitos infiltrados. A Tabela 1 apresenta composições de três vidros reportadas para infiltração de pré-forma de alumina e a Figura 1 apresenta as curvas calculadas de viscosidade em função da temperatura destes vidros. Os vidros analisados foram do sistema $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-CaO-TiO}_2$ com adição de CeO_2 , ZrO_2 , Na_2O e/ou Fe_2O_3 .

Tabela 1: Composições (% em mol) de vidros empregados para infiltração de pré-forma porosa de Al_2O_3 .

Vidro	SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	La_2O_3	TiO_2	CaO	CeO_2	$\text{ZrO}_2+\text{Na}_2\text{O}$	Fe_2O_3
C1 ⁽⁹⁾	39,3	17,0	16,4	10,6	4,9	7,0	0	4,8	0
C2 ⁽¹⁰⁾	33,2	23,3	17,5	13,2	7,4	3,8	1,6	0	0
C3 ⁽¹¹⁾	31,0	23,0	17,0	13,0	7,0	5,0	3,0	0	1,0

As pequenas diferenças de composição entre os vidros C2 e C3 (~2% em mol menor de SiO_2 no vidro C3 compensados com teores ligeiramente maiores principalmente de CaO , CeO_2 e Fe_2O_3) não resultaram em diferenças significativas nas suas curvas de viscosidade (Fig. 1). Já a curva de viscosidade do vidro C1 foi significativamente diferente dos vidros C2 e C3, principalmente em baixas temperaturas, devido às diferenças na composição (Tab. 1). O vidro C1, contendo principalmente teores significativamente maiores de SiO_2 e CaO e menores de B_2O_3 , La_2O_3 e TiO_2 , apresentou valores de viscosidade menores em temperaturas abaixo de $\sim 1100^\circ\text{C}$ e ligeiramente maiores acima desta temperatura. Para este vidro (C1), as condições reportadas para infiltração da pré-forma foram temperatura de 1125°C e tempo de 6 h⁽⁹⁾. Já para os demais vidros, a temperatura de infiltração reportada foi igual (1200°C), mas com tempos de 2 h para o vidro C2⁽¹⁰⁾ e 1 h para o vidro C3⁽¹¹⁾. Com as curvas de viscosidade (Fig. 1) foi possível determinar as viscosidades dos vidros nas respectivas temperaturas de infiltração (Fig. 2).

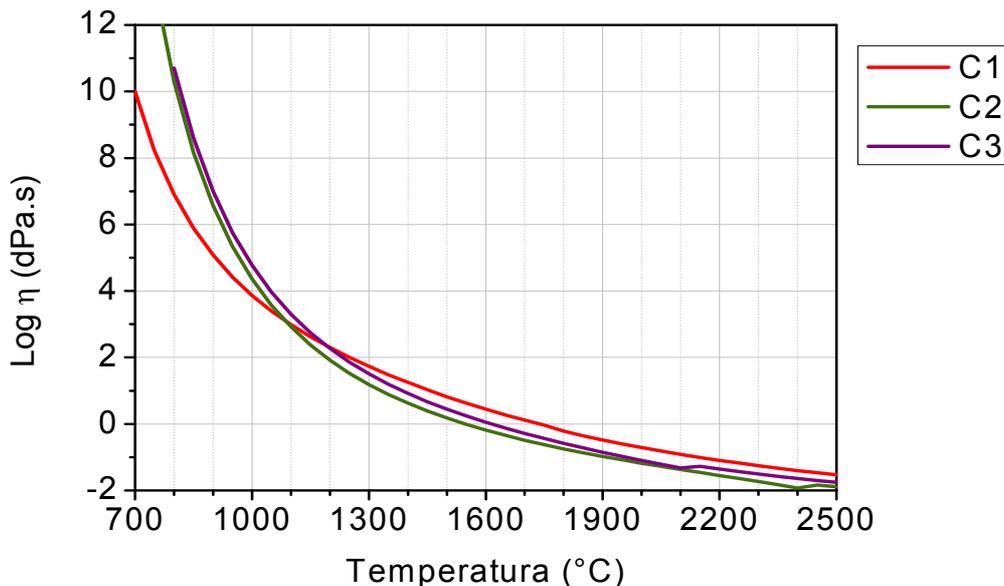


Fig. 1: Curvas de viscosidade em função da temperatura previstas pelo SciGlass de vidros empregados para infiltração de pré-forma de Al_2O_3 .

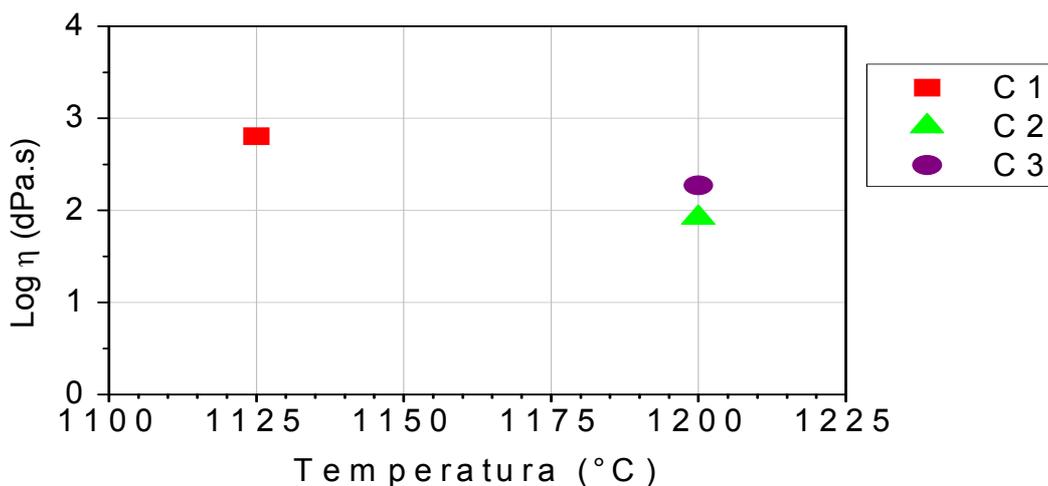


Fig. 2: Viscosidades dos vidros C1 a C3 (Tabela 1) nas respectivas temperaturas de infiltração.

Apesar dos tempos de infiltração relatados para os vidros C2 e C3 serem diferentes (2 e 1 h, respectivamente), as viscosidades estimadas destes vidros foram próximas, da ordem de 10^2 dPa.s, que corresponde à viscosidade do vidro fundido⁽¹²⁾. Para o vidro C1, a viscosidade na temperatura de infiltração a 1125°C foi maior, da ordem de 10^3 dPa.s, o que justifica o maior tempo (6 h) que foi necessário para infiltração do vidro na pré-forma, pois a viscosidade está diretamente ligada às forças capilares responsáveis pela infiltração.

Tyszblat⁽¹³⁾ reportou uma série de vidros do sistema SiO₂-B₂O₃-Al₂O₃-La₂O₃-(Y₂O₃)-TiO₂, contendo até 5% em mol de óxidos corantes, empregados para infiltração de pré-formas porosas à base de espinélio MgAl₂O₄. A Tabela 2 apresenta as composições destes vidros, mas desprezando os corantes, uma vez que estes óxidos não foram identificados⁽¹³⁾. Nesta tabela também são apresentados para cada vidro a temperatura e o tempo empregados para a infiltração das pré-formas cerâmicas. Observou-se grande variação entre as composições dos vidros C4 a C8: 30 a 42% de SiO₂; 14 a 30% de B₂O₃; 10 a 24% de Al₂O₃; 10 a 17% de La₂O₃; 0 a 8% de Y₂O₃; e 6 a 12% de TiO₂ (% em mol).

Tabela 2: Composições (% em mol) de vidros empregados para infiltração de pré-formas porosas à base de espinélio MgAl₂O₄ e respectiva temperatura (Ti) e tempo (ti) de infiltração⁽¹³⁾.

Vidro	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	TiO ₂	T _i (°C)	t _i (min)
C4	36,0	18,7	21,2	13,3	0	10,8	1150	30
C5	30,5	14,0	24,0	11,2	8,1	12,2	1180	20
C6	32,7	28,3	10,7	10,1	7,3	10,9	1120	25
C7	41,6	14,3	14,7	17,2	2,8	9,4	1150	30
C8	38,3	29,8	10,2	15,9	0	5,8	1100	12

A Figura 3 apresenta as curvas calculadas de viscosidade em função da temperatura das composições de vidros descritas na Tabela 2. Apesar da grande variação de composição dos vidros C4 a C8, as suas curvas de viscosidade foram próximas. No caso dos vidros C4, C5 e C7 as curvas foram praticamente coincidentes; para estes vidros foram reportadas as maiores temperaturas de infiltração (1150 ou 1180°C)⁽¹³⁾. Já o vidro C8 apresentou viscosidades similares às dos vidros anteriores acima de ~1200°C, mas abaixo desta temperatura a curva de viscosidade foi deslocada para temperaturas menores; para este vidro a temperatura de infiltração foi de 1100°C⁽¹³⁾. Dentre os vidros C4 a C8, o vidro C6 apresentou a curva de viscosidade mais deslocada para temperaturas menores em toda faixa investigada (750 a 2500°C), sendo que a temperatura de infiltração foi de 1120°C⁽¹³⁾. A Figura 4 apresenta os valores de viscosidade estimados nas respectivas temperaturas de infiltração dos vidros C4 a C8, onde se observa que as viscosidades variaram em uma pequena faixa de valores, 10^{1,8} dPa.s para o vidro C6 e 10^{2,4} dPa.s para o vidro C8, próximos da viscosidade do vidro fundido, 10² dPa.s. Nesta faixa de viscosidade, os tempos de infiltração dos vidros C4 a C8 foram baixos, variando entre 12 e 30 min (Tabela 2).

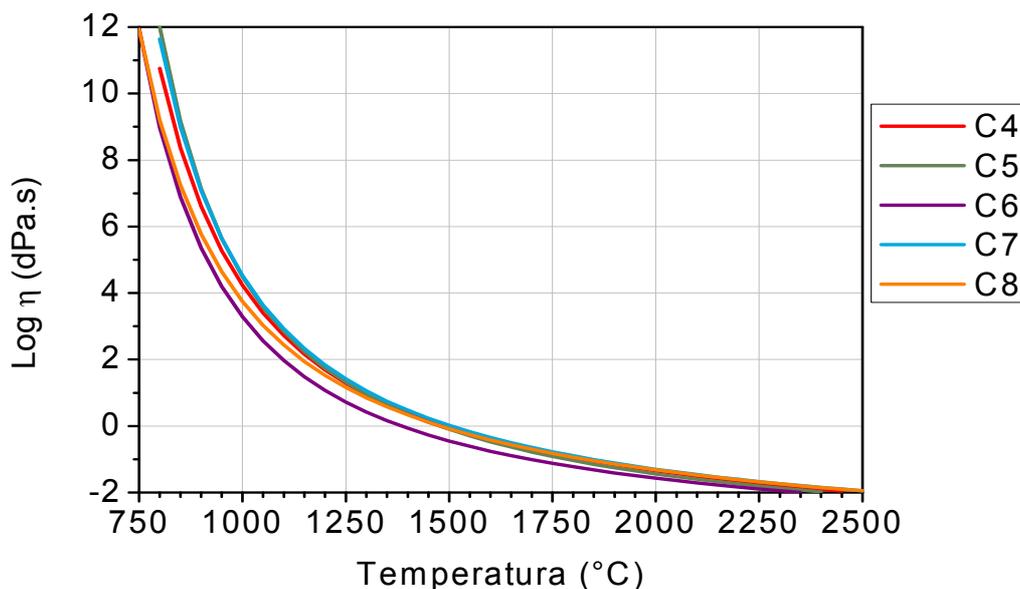


Fig. 3: Curvas de viscosidade em função da temperatura previstas pelo SciGlass de vidros empregados para infiltração de pré-formas à base de $MgAl_2O_4$.

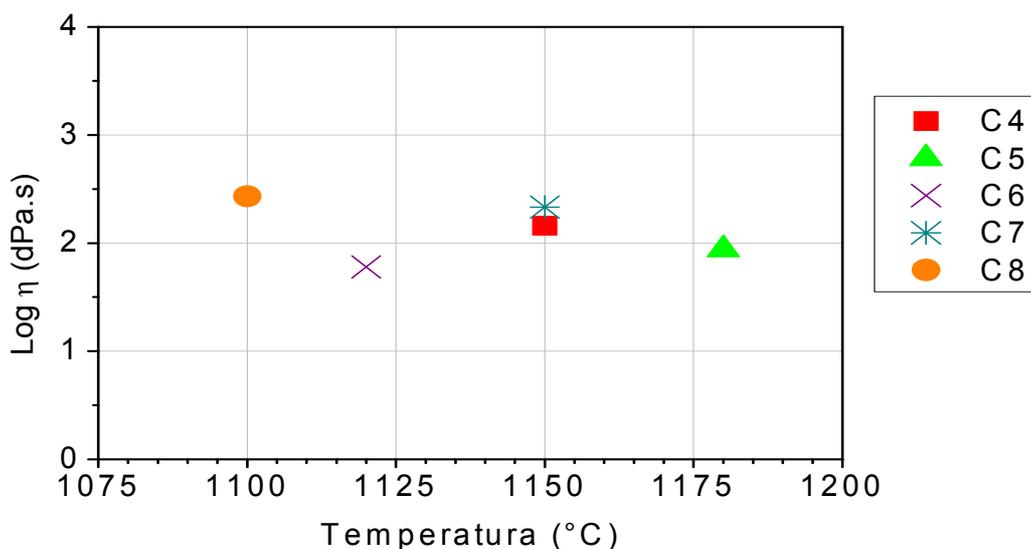


Fig. 4: Viscosidades dos vidros C4 a C8 (Tabela 2) nas respectivas temperaturas de infiltração.

Em temperaturas menores do que $1200^{\circ}C$, que envolve a faixa de temperatura de infiltração, as menores viscosidades observadas nos vidros C6 e C8 parecem estar relacionadas com seus maiores teores de B_2O_3 (~30% em mol). Já os maiores valores de viscosidade dos vidros C4, C5 e C7 parecem estar relacionados, além dos menores teores de B_2O_3 , com os maiores teores somados de Al_2O_3 , La_2O_3

e Y_2O_3 (~35% ou mais, Tabela 2), pois, embora estes óxidos possam atuar como modificadores de rede⁽¹⁴⁾, eles são refratários e podem aumentar a viscosidade.

As composições compiladas das Tabelas 1 e 2 mostram que os vidros do sistema SiO_2 - B_2O_3 - Al_2O_3 - La_2O_3 - TiO_2 , podendo conter ainda CaO e Y_2O_3 , podem ser empregados para infiltração de pré-formas porosas de alumina ou espinélio na faixa de temperatura entre ~1100 e 1200°C (por tempos variando em geral entre 0,5 e 2 h). A viscosidade adequada do vidro para a infiltração, determinada pelo SciGlass, está ao redor de 10^2 dPa.s. A infiltração também pode ser realizada com um vidro com viscosidade de até $\sim 10^3$ dPa.s, mas neste caso é necessário um tempo maior de infiltração. A adequada infiltração do vidro não depende apenas da viscosidade, mas também da molhabilidade e reatividade com material da pré-forma cerâmica. Assim, os vidros para infiltração devem conter teores apreciáveis de Al_2O_3 para conferir menor dissolução da alumina da pré-forma no vidro, o que melhora a compatibilidade química entre o vidro e a matriz na frente de infiltração⁽¹⁵⁾.

A segunda série envolveu composições de porcelanas dentárias, que são pós vítreos (fritas) empregados na preparação de restaurações por meio de conformação, pelo método da condensação, e consolidação (densificação) por meio de sinterização sob vácuo. As composições das porcelanas avaliadas estão listadas na Tabela 3.

Tabela 3: Composições (% em mol) de porcelanas dentárias e temperaturas de sinterização (T)^(5,16-18).

Vidro	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10
SiO_2	72,7	72,0	70,1	67,6	82,9	75,9	74,8	73,4	68,8	70,2
Al_2O_3	9,5	9,5	6,4	9,0	5,6	10,0	10,3	9,7	11,0	10,5
K_2O	8,2	9,2	8,7	8,1	4,6	7,1	7,5	7,6	9,4	10,6
Na_2O	4,9	3,8	5,5	4,9	3,7	3,6	3,5	6,7	5,6	4,1
CaO	2,6	3,9	3,8	3,7	1,1	3,0	3,3	1,4	3,6	3,1
MgO	1,7	0	5,0	0	0,7	0	0	0,9	0,8	1,3
BaO	0	0,7	0	1,2	0	0	0	0	0	0
ZnO	0	0	0	3,0	0,1	0	0	0	0	0
ZrO_2	0	0	0	1,4	0,8	0,4	0,5	0,3	0,2	0
CeO_2	0	0,6	0,1	0	0,3	0	0	0	0	0
TiO_2	0	0	0	0,6	0,1	0	0	0	0,5	0,1
Y_2O_3	0	0	0	0,1	0,1	0	0,1	0	0	0
Tb_4O_7	0,1	0,2	0,4	0	0	0	0	0	0	0
Fe_2O_3	0	0	0	0	0	0	0	0	0,1	0,1
SnO_2	0,1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
P_2O_5	0	0	0	0,4	0	0	0	0	0	0
T (°C)	1000	1000	800	875	960	970	910	935	930	930

A Figura 5 apresenta as curvas calculadas de viscosidade em função da temperatura das composições de porcelanas descritas na Tabela 3.

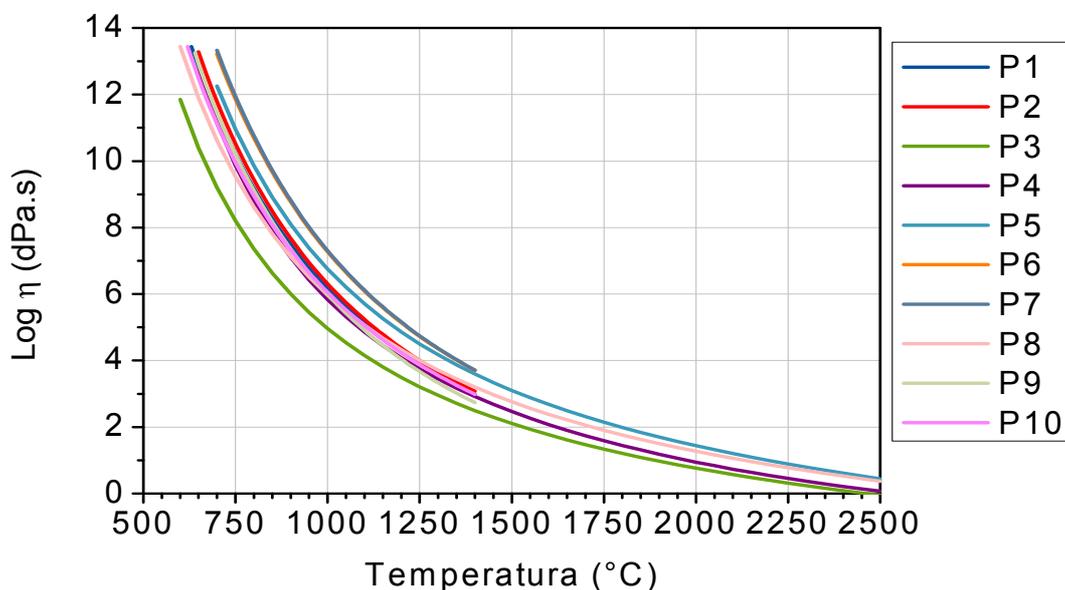


Fig. 5: Curvas de viscosidade em função da temperatura previstas pelo SciGlass de porcelanas dentárias.

Na Figura 5 pode ser visto que a dependência da viscosidade em função da temperatura para as porcelanas utilizadas em odontologia é semelhante à dos vidros para infiltração de pré-formas cerâmicas, com a diferença que estes materiais apresentam maior viscosidade, o que pode ser atribuída a maior concentração de sílica no material.

A hipótese de que a concentração de sílica e alumina no vidro aumenta a viscosidade é reforçada nas curvas para as porcelanas P6 e P7, pois são as que apresentam a maior viscosidade. Apesar da porcelana P5 apresentar concentração de sílica maior que as duas anteriores, a concentração de alumina é menor. A porcelana P3 é a que apresenta a menor viscosidade, esse fato pode ser justificado pela baixa concentração de sílica e alumina e pela maior concentração do óxido de magnésio, que é um modificador de rede e atua como fundente no material.

A viscosidade destas porcelanas na temperatura de confecção das próteses pode ser avaliada a partir da Figura 6. A viscosidade na temperatura de sinterização das porcelanas, previstas pelo SciGlass, ficam em geral entre 10^6 e 10^8 dPa.s, a qual corresponde a uma faixa de viscosidade que vai do ponto (temperatura) de trabalho ao ponto de amolecimento do vidro^(14,19). A exceção foi a porcelana P7 que

apresentou viscosidade de $10^{8,6}$ dPa.s na temperatura de sinterização. A temperatura de sinterização para a porcelana P3 (800°C) é a menor dentre as porcelanas, como pode ser visto na Figura 6, fato esse justificado pela curva de viscosidade na Figura 5. As porcelanas P1 e P2 são as que apresentam maior temperatura de sinterização, 1000°C. É importante notar que a viscosidade das porcelanas é bastante sensível à temperatura, portanto, apesar da porcelana P7 apresentar viscosidade quase 3 ordens de grandeza maior que a da porcelana P1, a diferença de temperatura de sinterização entre elas varia menos do que 100°C. Pode-se ver na Figura 5 que, na faixa entre 900 e 1000°C, a curva da viscosidade apresenta inclinação acentuada, mostrando que varia significativamente com a temperatura.

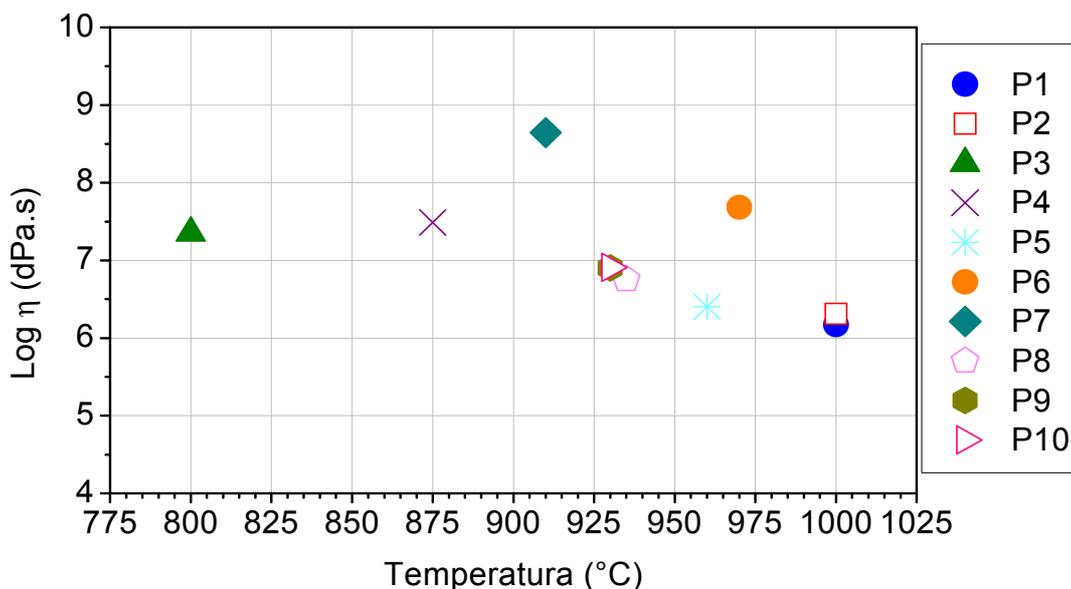


Fig. 6: Viscosidades das porcelanas P1 a P10 (Tabela 3) nas respectivas temperaturas de sinterização.

Através do software SciGlass foi possível obter curvas de viscosidade do vidro em função da temperatura. Uma vez que o comportamento reológico do vidro é uma propriedade importante durante seu processamento, seu entendimento torna-se relevante, tendo em vista que a viscosidade do vidro está intimamente ligada com a temperatura de produção das próteses dentárias.

CONCLUSÃO

Para as composições avaliadas, as viscosidades dos vidros estimadas pelo *software* SciGlass®, nas temperaturas de infiltração reportadas, apresentaram valores em torno de 10^2 a 10^3 dPa.s, viscosidades próximas do vidro fundido, que é necessária para realização de infiltração espontânea nas pré-formas de cerâmica. Os valores obtidos para a viscosidade das porcelanas dentárias ficaram em geral entre 10^6 e 10^8 dPa.s, dentro da faixa de trabalho do vidro. Para as porcelanas a viscosidade não pode ser muito baixa, pois o método de confecção das restaurações envolve sinterização viscosa. As viscosidades simuladas no *software* SciGlass® foram satisfatórias mostrando bons resultados, mas ainda há limitações quanto as composições químicas dos vidros utilizados, o que pode gerar erros nas estimativas. Os resultados foram coerentes com as temperaturas empregadas em cada processamento, mostrando consistência dos dados do banco SciGlass® para previsão da viscosidade dos materiais vítreos empregados para produção de biocerâmicas dentárias.

REFERÊNCIAS

1. GUERRA, C.M.F.; NEVES, C.A.F.; ALMEIDA, E.C.B.; VALONES, M.A.A.; GUIMARÃES, R.P. Estágio atual das cerâmicas odontológicas. *International Journal of Dentistry*, v. 6, n.3,;p.90-95, 2007.
2. HENRIQUES, A.C.G.; COSTA, D.P.T.S.; BARROS, K.M.A.; BEATRICE, L.C.S.; MENEZES FILHO, P.F. Cerâmicas odontológicas: aspectos atuais, propriedades e indicações. *odontologia. Clín.-Científ.*, v.7, n.4, p.289-294, 2008.
3. ZANOTTO, E.D., Viscosidade de vidros pelo método de penetração – parte I. *Cerâmica*, v.29, n.162, p.135-139, 1983.
4. GONZAGA, C.G. Crescimento de trinca subcrítico em cerâmicas odontológicas: efeito do material (microestrutura) e do método de ensaio. 2007, 169p. Tese (Doutorado em Odontologia) – Universidade de São Paulo, São Paulo.
5. YOSHIMURA, H.N.; CESAR, P.F.; SOKI, F.N.; GONZAGA, C.C. Stress intensity factor threshold in dental porcelains. *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, v.19, n.5, p.1945-1951, 2008.
6. GOMES, E.A.; ASSUNÇÃO, W.G.; ROCHA, E.P.; SANTOS, P.H. Cerâmicas odontológicas: o estado atual. *Cerâmica*, v.54, p.319-325, 2008.

7. MAZURIN, O.V. Glass properties: compilation, evaluation, and prediction. *J. Non-Cryst. Solids*, v.351, p.1103-1112, 2005.
8. PRIVEN, A.I. Calculation of the viscosity of glass-forming melts: v. binary borate systems. *Glass Physics and Chemistry*, v.26, n.6, p.541–558, 2000.
9. WANG, H.; LIAO, Y.; CHAO, Y.; LIANG, X. Shrinkage and strength characterization of an alumina-glass interpenetrating phase composite for dental use. *Dental Materials*, v.23, n.9, p.1108-1113, 2007.
10. LEE, S.J.; KRIVEN, W.M. Shrinkage-free, alumina-glass dental composites via aluminum oxidation. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.80, n.8, p.2141-2147, 1997.
11. WOLF, W.D.; FRANCIS, L.F.; LIN, C.P.; DOUGLAS, W.H. Melt-infiltration processing and fracture toughness of alumina-glass dental composites. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.76, n.10, p.2691-2694, 1993.
12. GUEDES, S. Efeitos da têmpera térmica e química em um dielétrico de vidro. 2007, 124p. Dissertação (Mestrado em Processos Industriais) – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, São Paulo.
13. TYSZBLAT, M. Completely ceramic dental prosthesis based on alumina/magnesia spinel and a process for its manufacture. United States Patent, n. 5.447.967, 1995.
14. VARSHNEYA, A.K. Inorganic glasses. New York: Alden Group. 2nd edition. 2006. 681p.
15. ZHU, Q.; WITH, G.; DORTMANS, L.J.M.G.; FEENSTRA, F. Near net-shape fabrication of alumina glass composites. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v.25, n.5, p.633-638, 2005.
16. Pinto, M.M.; Cesar, P.F.; Rosa, V.; Yoshimura, H.N. Influence of pH on slow crack growth of dental porcelains. *Dental Materials*, v.24, n.6, p.814-823, 2008.
17. Rosa, V.; Fredericci, C.; Moreira, M.F.; Yoshimura, H.N.; Cesar, P.F. Effect of ion exchange temperature on mechanical properties of a dental porcelain. *Ceramics International*, v.36, n.6, p.1977-1981, 2010.
18. Rosa, V.; Cesar, P.F.; Pereira, C.F.S.; Pinto, M.M.; Yoshimura, H.N. Effect of test environment and microstructure on the flexural strength of dental porcelains. *Journal of Prosthodontics*, v.20, n.4, p.275–279, 2011.
19. BARSOUM, M.W. Fundamentals of Ceramics. Singapore: McGraw-Hill, 1997.

EVALUATION OF THE VISCOSITY OF GLASSES USED IN THE TECHNIQUES FOR CONSTRUCTION OF DENTAL BIO-CERAMICS USING THE SCIGLASS® DATABASE

ABSTRACT

Many bioceramics have been used as dental restorations. The aim of this work was to evaluate the viscosity of glass phase of these materials using the SciGlass® database, which makes possible the computation of viscosity as a function of temperature from composition. The results showed that: i) in the case of composites, the spontaneous infiltration of borosilicate glasses containing lanthanum oxide is usually performed at temperatures whose viscosity lies around 10^2 to 10^3 dPa.s, near the viscosity of melted glass; ii) in the case of aluminosilicate porcelains sintered under vacuum, in general the viscosity vary between 10^6 and 10^8 dPa.s, indicating that the viscous sintering of dental porcelains is made near the softening point of glass. The results were coherent with the temperatures of each technique, showing the consistency of SciGlass® database for prediction of the viscosity of vitreous materials.

Key-words: processing, glass, viscosity, bioceramic, odontology