

INFLUÊNCIA DO TEOR DE ÓXIDO DE BORO EM VIDROS DO SISTEMA SiO_2 - Al_2O_3 - La_2O_3 - TiO_2 NO PROCESSO DE INFILTRAÇÃO DE BIOCOMPÓSITOS CERÂMICOS

A. Chimanski¹, R. S. Andrade¹, A. M. Jordão¹, P. F. Cesar², H. N. Yoshimura¹

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

Os materiais biocompósitos cerâmicos infiltrados com vidro têm sido estudados como materiais odontológicos, devido tanto à biocompatibilidade quanto ao alto potencial de mimetização do dente natural. Um parâmetro importante para o processo de infiltração do vidro, que ainda não é bem entendido, é a composição química do vidro, onde cada óxido pode afetar as propriedades do vidro diferentemente, como viscosidade. Assim, foi realizado um estudo da influência da concentração de B_2O_3 (0 a 25 % em mol) na viscosidade e no processo de infiltração de vidros do sistema $(45-x)\text{SiO}_2$ - $x\text{B}_2\text{O}_3$ - $25\text{Al}_2\text{O}_3$ - $15\text{La}_2\text{O}_3$ - 15TiO_2 em pré-formas de alumina. As infiltrações foram realizadas em temperaturas entre 1150 e 1200°C, e patamares que variaram entre 35 e 95 min. Os resultados mostraram que o aumento de B_2O_3 aumentou a distância de infiltração, devido provavelmente à redução na viscosidade. Foi atingida infiltração total nas pré-formas somente com os vidros com 20 e 25% em mol de B_2O_3 .

Palavras-chave: Biocompósito, Infiltração, odontologia, viscosidade

INTRODUÇÃO

Existem diversos tipos de materiais e sistemas totalmente cerâmicos para confecção de próteses, mas nenhum deles é aplicável a toda e qualquer situação clínica⁽¹⁾. As restaurações e próteses dentárias totalmente cerâmicas, as quais

podem ser compostas por uma infraestrutura cerâmica resistente recoberta por porcelana (arranjo em duas camadas), apresentam-se como uma das principais alternativas para reconstrução dentária e seu uso tem crescido recentemente, pois, além de apresentarem boa resistência mecânica, em geral, elas mimetizam melhor o dente natural, quando comparadas às tradicionais restaurações metalocerâmicas^(2,3).

Biocerâmicas a base de alumina vêm sendo utilizadas como material de infraestrutura em coroas unitárias anteriores e posteriores para dentes naturais e sobre implantes e próteses. Através da infiltração de vidro em uma pré-forma porosa de alumina parcialmente sinterizada, obtém-se um compósito cerâmica-vidro que apresenta boas propriedades ópticas e mecânicas e possibilita substituir em algumas situações clínicas as próteses metalocerâmicas, além de conferirem boa adaptação marginal das coroas similar às ligas de ouro. Nos compósitos infiltrados por vidro existem duas fases que são entrelaçadas e contínuas, as quais dificultam a formação e propagação de trincas. Além da alumina, são empregadas pré-formas de espinélio ($MgAl_2O_4$) e alumina tenacificada com zircônia para confecção de compósitos de cerâmica infiltrada com vidro. O sistema comercial mais conhecido que utiliza esses compósitos é chamado de In-Ceram da empresa Vita Zahnfabrik⁽²⁻⁵⁾.

Usualmente, os compósitos de cerâmica-vidro são processados por meio de infiltração espontânea do vidro, mas uma desvantagem deste processo é a dificuldade em se conseguir infiltração completa do vidro na pré-forma, o que resulta em uma porosidade remanescente relativamente alta no compósito, chegando a atingir valores de 8% do volume total⁽⁶⁾.

O principal meio para estudo de infiltração é através do estudo da cinética do processo de infiltração. A equação de Washburn descreve a distância de infiltração x com uma dependência parabólica no tempo t e pode ser usada para capilares cuja seção transversal é constante, segundo⁽⁷⁾:

$$\frac{x^2}{t} = \frac{\gamma_L \cos \theta}{2\eta} r \quad (1)$$

onde, o parâmetro γ_L é a tensão superficial na interface líquido-vapor, θ o ângulo de contato, η a viscosidade do fluido e r o raio efetivo médio do canal do poro.

Apesar das boas características, os compósitos cerâmicos infiltrados com vidro ainda apresentam limitações quanto às propriedades ópticas e mecânicas em decorrência das dificuldades do processo de infiltração do vidro na pré-forma cerâmica. Um parâmetro importante para o processo de infiltração é a composição química do vidro, onde cada óxido pode afetar de maneira diferente as propriedades do vidro, como a viscosidade. Um exemplo é a função do óxido de boro (B_2O_3), que pode tanto aumentar como diminuir a viscosidade do vidro, dependendo da sua composição. Assim, neste trabalho foi realizado um estudo da influência da concentração de B_2O_3 (0 a 25 % em mol) na viscosidade e no processo de infiltração de vidros do sistema $(45-x)SiO_2-xB_2O_3-25Al_2O_3-15La_2O_3-15TiO_2$ em pré-formas de alumina.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para realizar o cálculo das viscosidades e da temperatura de transição vítrea dos vidros estudados, foi utilizado o software SciGlass® 7.7 (Glass Property Information System, Lhasa). Para definir a composição de vidro a ser confeccionada, foram calculadas as viscosidades de algumas composições de vidros reportadas na literatura para o sistema $SiO_2-Al_2O_3-Y_2O_3-La_2O_3-TiO_2$ ⁽⁸⁾, pois para estas foram reportados altos valores de índice de refração, próximos ao valor do índice de refração da alumina.

O software SciGlass realiza o cálculo da viscosidade com base no método de Priven⁽⁹⁾ que, para o caso de líquidos formadores de vidro do sistema binário de borato, utiliza a seguinte equação empírica:

$$\log \eta = -3,5 + [\beta / (\log T - \log \theta_0)]^{1/n} \quad (2)$$

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

As composições estipuladas para serem confeccionadas foram baseadas na composição GLT1 (43,2% SiO_2 , 25,4% Al_2O_3 , 18,4% La_2O_3 , 13,0% TiO_2 , % em mol) de Makishima et. al.⁽⁸⁾ devido ao seu alto índice de refração (1,777), próximo ao do material escolhido para a pré-forma do compósito (alumina $n \sim 1,76$ ⁽¹⁰⁾). A primeira composição estipulada foi a M10A-1 (45% SiO_2 , 25% Al_2O_3 , 15% La_2O_3 e 15% TiO_2 , Tabela 1), à qual foi adicionado B_2O_3 em intervalos de 5% em mol até um limite de 25%.

Tabela 1: Composição química dos vidros da série M10A.

%mol	M10A-1	M10A-2	M10A-3	M10A-4	M10A-5	M10A-6
SiO ₂	45	40	35	30	25	20
B ₂ O ₃	0	5	10	15	20	25
Al ₂ O ₃	25	25	25	25	25	25
La ₂ O ₃	15	15	15	15	15	15
TiO ₂	15	15	15	15	15	15

Para a preparação dos vidros, as matérias primas foram empregadas na forma de pó: areia quartzosa (>99,5% SiO₂, Jundu); ácido bórico (>99,5% H₃BO₃, PA ACS, Vetec); Al₂O₃ (99,9%, UA5105, Showa Denko); La₂O₃ (99,9%, PA Vetec); e TiO₂ (>99%, 1001, Kronos).

Utilizando uma balança analítica, as cargas foram mensuradas de acordo com a Tabela 1, sendo que foi preparada uma mistura de 100 g para cada composição. Foram feitos os devidos cálculos para que as composições pudessem ser projetadas considerando H₃BO₃ no lugar de B₂O₃. Após a pesagem, os pós foram macerados em um almofariz e, posteriormente, para garantir maior homogeneidade, foram misturados em um saco plástico insuflado com ar e girados manualmente por 15 min.

Os pós foram fundidos em um forno elétrico de 1700°C (FEE-1700/V, Fortelab) utilizando cadinho de Pt-5%Au em duas corridas, contendo, aproximadamente, 50 g da mistura de pós em cada corrida. As temperaturas de fusão empregadas foram: 1500°C para composições contendo de 10 a 25% em óxido de boro, correspondendo aos vidros M10A-3 a M10A-6; 1550°C para composição com 5% de óxido de boro (M10A-2); e 1600°C para composição sem óxido de boro (M10A-1). Entre as fusões de diferentes composições de vidros, o cadinho foi lavado em ácido fluorídrico (40%).

O vidro fundido foi vertido em água destilada para obtenção de fritas. Para obtenção de pó de vidro, as fritas foram moídas em pistilo e almofariz de ágata e, posteriormente, em moinho de bolas, com esferas de alumina e água destilada, a 120 rpm por 24 h, resultando em pó passante em peneira de 100 mesh (abertura ~150 µm). Para caracterização dos vidros foram feitos ensaios de difração de raios X (DRX, D8 Focus, Bruker).

A confecção de pré-formas cerâmicas para infiltração do vidro foi realizada por meio de corte de blocos cerâmicos porosos comerciais de alumina para sistema CAD/CAM (14 x 15 x 40 mm, In-Ceram Alumina BA – 40, Vita Zahnfabrik). Cada bloco foi seccionado em 24 pré-formas nas dimensões de 3 x 4 x 20 mm, utilizando uma cortadeira (Isomet 1000, Buehler) com disco de corte diamantado. A densidade das pré-formas, determinada pelo método geométrico (medindo massa em balança analítica e dimensões com paquímetro), foi $2,97 \pm 0,03 \text{ g/cm}^3$ (porosidade de 25,6%).

Para realizar a infiltração, o vidro foi preparado na forma de uma suspensão de pó de vidro, com aproximadamente 0,35 g de pó e cinco gotas (0,25 mL) de água destilada, a qual foi prensada na forma de uma barra em um molde metálico (cavidade de 4 x 20 mm) utilizando prensa hidráulica (Sky) a 120 MPa. Em seguida, a barra de pó de vidro foi apoiada sobre a pré-forma de alumina e o conjunto foi introduzido em um forno de cerâmica “prensada” (Kerampress, KOTA). Os ciclos térmicos de infiltração são apresentados na Tabela 2, onde o vácuo foi iniciado em 500°C e mantido até o fim do ciclo.

Tabela 2: Ciclos térmicos de infiltração.

T1 (°C)	Va (°C/min)	T2 (°C)	t (s)
200	60	1200	35
200	60	1200	60
200	60	1200	95
200	60	1175	60
200	60	1150	60

As distâncias de infiltração foram medidas utilizando um microscópio óptico estéreo (SZ61, Olympus) com software Motic Images Plus 2.0.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com os resultados das simulações com o software SciGlass foi possível observar que a composição M10A-1, estabelecida em 45% SiO₂, 25% Al₂O₃, 15% La₂O₃ e 15% TiO₂, apresentou uma temperatura de 1422°C para viscosidade de 10² dPa.s (aproximadamente a viscosidade do vidro na temperatura de infiltração⁽¹¹⁾). Porém, esta temperatura é muito alta para o forno utilizado nas infiltrações (o limite do forno é 1200°C). Assim sendo, foi adicionado B₂O₃ de 5% a 25% na composição

substituindo-se o SiO_2 e notou-se que o óxido de boro exerce grande influência na diminuição da viscosidade do vidro, atingindo um valor de 1115°C na viscosidade de 10^2 dPa.s, com 25% de B_2O_3 na composição (Tabela 3).

Tabela 3: Temperatura do vidro para viscosidade de 10^2 dPa.s calculadas com o SciGlass em função do teor de B_2O_3 .

	M10A-1	M10A-2	M10A-3	M10A-4	M10A-5	M10A-6
B_2O_3 (% mol)	0	5	10	15	20	25
$T_{\log\eta=2}$ ($^\circ\text{C}$)	1422	1287	1214	1165	1133	1115

Como pode ser visto na Figura 1, o B_2O_3 mostrou-se eficiente na redução da viscosidade do vidro para uma dada temperatura fixa, porém a viscosidade do vidro não sofreu mais alteração significativa acima de ~20% em mol de B_2O_3 .

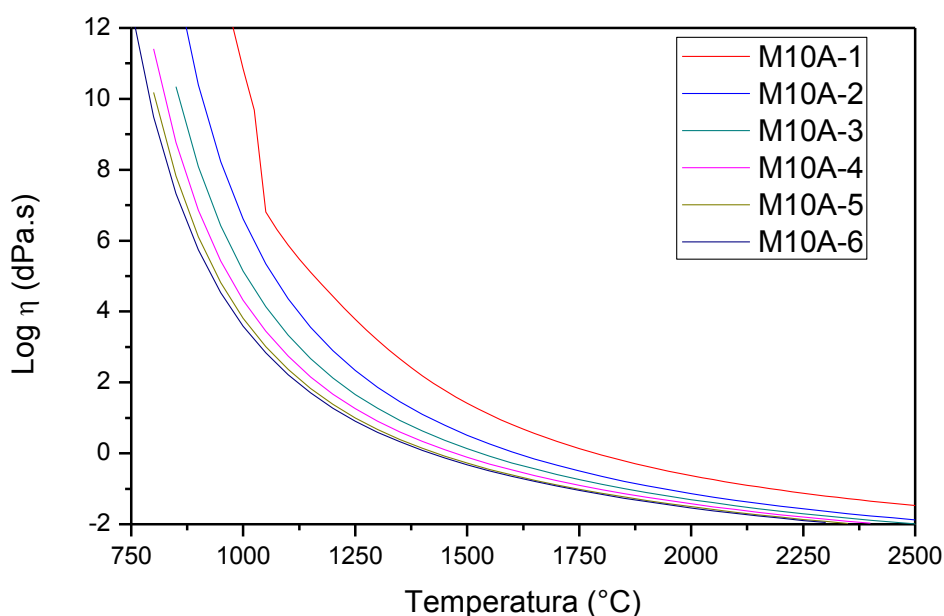


Figura 1: Curvas de viscosidade em função da temperatura para vidros da série M10A calculadas com o SciGlass®.

Com as análises de difração de Raios X (Figura 2), foi possível constatar a transformação de fase dos óxidos cristalinos na mistura de matérias-primas (Figura 2a) para o vidro amorfo devido ao processo de fusão e resfriamento. Como pode ser verificado na Figura 2b, os difratogramas dos pós de vidro apresentaram apenas duas bandas largas ao redor dos ângulos de 29° e 43° em 2θ , não indicando presença de qualquer fase cristalina.

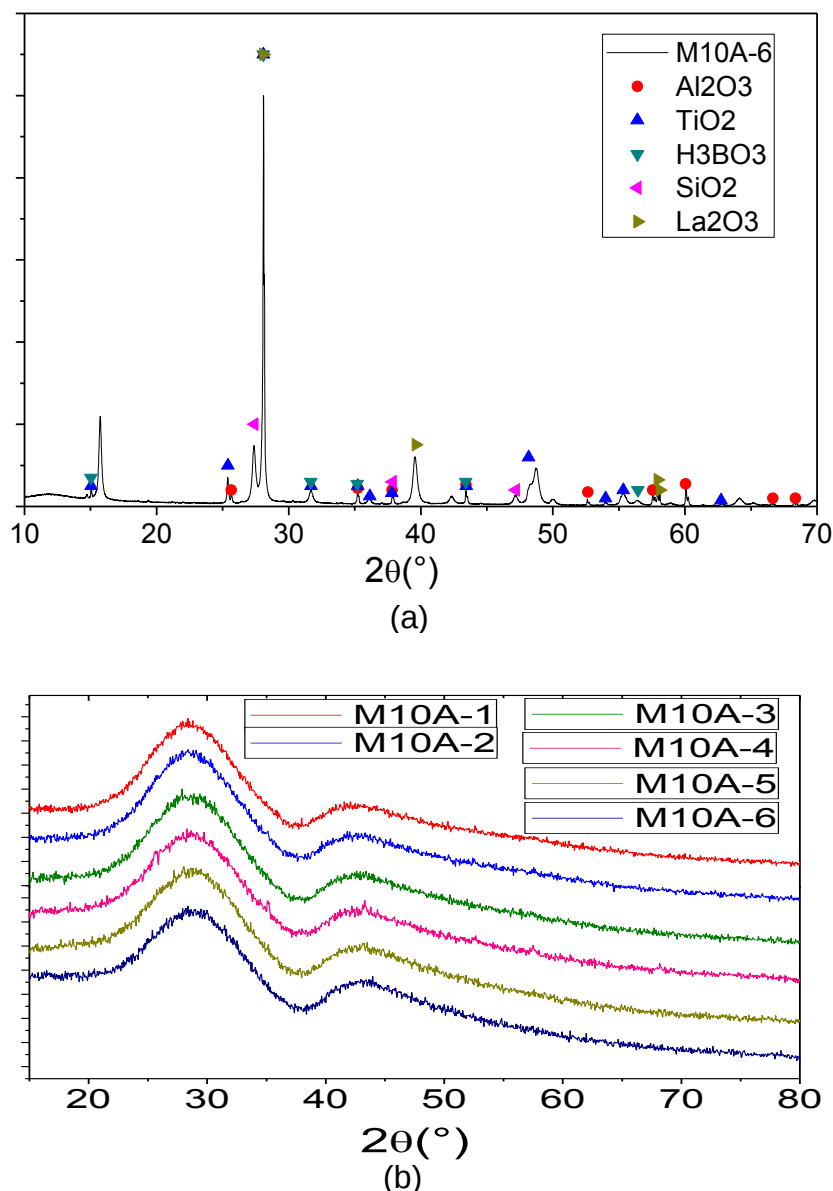


Figura 2: Resultados da análise de difração de Raios X de (a) mistura das matérias-primas; (b) pós de vidros. Em (b) as curvas dos diferentes vidros foram deslocadas na escala de intensidade para facilitar a visualização.

Após a realização dos ciclos térmicos de infiltração, os vidros M10A-1 (0% B_2O_3) e M10A-2 (5% B_2O_3) não apresentaram qualquer indício de infiltração em nenhuma das condições estudadas. O vidro M10A-3 só infiltrou a 1200°C e de maneira parcial, enquanto que o vidro M10A-4, apesar de não infiltrar totalmente em nenhuma das condições abordadas, apresentou infiltração parcial nos ciclos a 1175 e 1150°C . Já os demais vidros (M10A-5 e 6) apresentaram infiltração parcial ou total entre 1150 e 1200°C . Estes resultados mostraram que o aumento do teor de óxido

de boro no vidro da série M10A favorece a infiltração da pré-forma de alumina em menores temperaturas.

As Figuras 3a e 3b mostram imagens de microscopia óptica da parte lateral da pré-forma infiltrada para um caso de infiltração parcial e para um caso de infiltração total, ao longo da espessura, para os vidros M10A-5 e M10A-6, respectivamente. As superfícies das pré-formas foram impregnadas com tinta para aumentar o contraste da região infiltrada. Apesar do vidro infiltrar totalmente na espessura, as bordas da pré-forma não foram infiltradas devido a retração do vidro sobre a pré-forma. As distâncias de infiltração estão indicadas com setas.

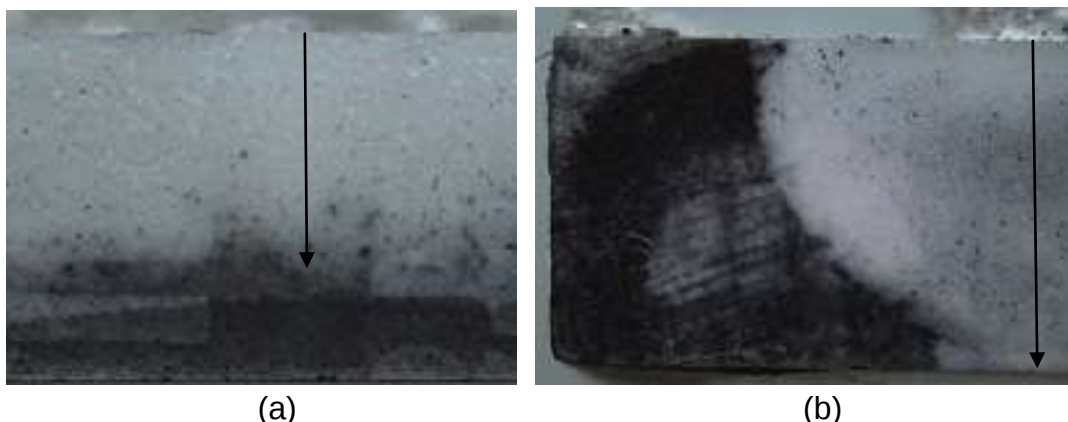


Figura 3: Vista lateral de amostras infiltradas espontaneamente com os vidros (a) M10A-5 e (b) M10A-6 por 60 min. a 1200°C.

Com os valores das distâncias de infiltração do vidro nas pré-formas, foi possível avaliar os efeitos dos parâmetros do processo de infiltração. Como esperado, o aumento da temperatura (Figura 4) favoreceu a infiltração dos vidros M10A-3 a 6, muito provavelmente devido à diminuição da viscosidade do vidro, pois na equação de Washburn (Equação 1) a distância de infiltração é inversamente proporcional à viscosidade do fluido. O aumento da temperatura também pode ter aumentado a energia superficial da pré-forma⁽¹²⁾, o que pode ter acarretado no aumento da molhabilidade do sistema devido ao aumento do fator de espalhamento, que mede a diferença entre a energia superficial do substrato seco e molhado. O aumento da concentração de B_2O_3 também favoreceu a distância de infiltração, confirmando a previsão do software SciGlass quanto à redução da viscosidade do vidro pela adição B_2O_3 na composição do vidro.

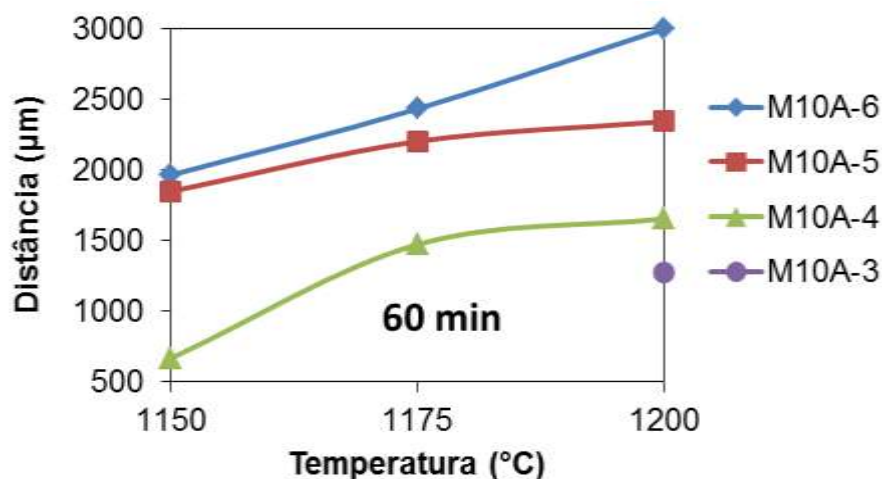


Figura 4: Distância de infiltração do vidro em função da temperatura de patamar.

A equação de Washburn é uma lei parabólica para a distância de infiltração em função do tempo (Equação 1). Ao estimar o expoente da equação para os dados experimentais plotados no gráfico da Figura 5, foram encontrados valores que variaram entre 0,7914 e 0,0404. Esses dados apresentaram grande variação possivelmente devido à dificuldade de determinação da frente de infiltração, também reportada na literatura⁽⁷⁾, uma vez que a frente de infiltração é parabólica e não uniforme, resultando em distâncias deferentes nos dois lados da pré-forma. Apesar disso, o valor médio para o expoente da equação que rege as curvas de distância de infiltração em função do tempo ficou em 0,5201, muito próximo do valor utilizado na equação de Washburn.

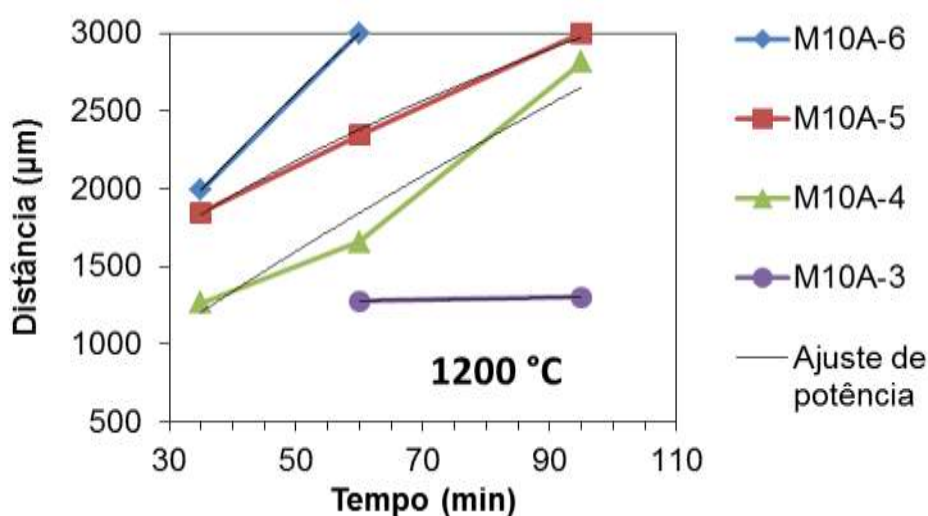


Figura 5: Distância de infiltração do vidro em função do tempo de patamar.

Somente foi observada infiltração total na espessura da pré-forma de alumina (3 mm) com o vidro M10A-6 (25% mol de B_2O_3) no ciclo a 1200°C por 60 min e com o vidro M10A-5 (20% mol de B_2O_3) no ciclo a 1200°C por 95 min.

CONCLUSÃO

Através das simulações realizadas com o *software* SciGlass® para os vidros da série M10A foi possível estimar a temperatura necessária para infiltração do vidro na pré-forma de alumina. As temperaturas na viscosidade de 10^2 dPa.s calculadas variaram entre 1422 e 1115°C, para composições com 0 e 25% em mol de B_2O_3 . Apesar de ter sido calculada uma temperatura de 1114°C para o vidro M10A-6, a infiltração total só foi atingida com 1200°C de patamar. Os resultados de difração de Raios X dos vidros não mostraram indícios de fase cristalina, indicando que eles apresentaram estrutura amorfa. No processo de infiltração espontânea, as distâncias de infiltração variaram entre 3 mm (infiltração total) e 1,27 mm, para composições com 25 e 15% em mol de B_2O_3 , respectivamente, infiltrados por 60 min a 1200°C. Os vidros confeccionados com os maiores teores de B_2O_3 apresentaram boas características de infiltração, necessitando menor tempo e/ou temperatura de infiltração. Os ensaios de infiltração espontânea mostraram que, além da composição do vidro, o processo é sensível à temperatura e ao tempo de infiltração, pois se atingiram distâncias de infiltração consideravelmente diferentes para diferenças de temperatura de apenas 25°C, e diferenças de tempo de 35 minutos. Os resultados mostraram que o aumento do teor de B_2O_3 aumentou a distância de infiltração, devido provavelmente à redução na viscosidade, onde foi possível atingir infiltração total nas pré-formas com os vidros com 20 e 25% mol de B_2O_3 .

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP, CNPq e CAPES pelas bolsas e pelos financiamentos para a realização desta pesquisa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CONRAD, H. J.; SEONG, W. J.; PESUN, I. J. Current ceramic materials and systems with clinical recommendations: A systematic review. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, v.98, n.5, p.389-404, 2007.
2. 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.
3. HENRIQUES, A. C. G.; COSTA, D. P. T. S.; BARROS, K. M. A.; BEATRICE, L. C. S.; FILHO, P. F. M. Cerâmicas odontológicas: aspectos atuais, propriedades e indicações. *Odontologia. Clín.-Científ.*, v.7, n.4, p. 289-294, 2008.
4. GOMES, E. A.; ASSUNÇÃO, W. G.; ROCHA, E. P.; SANTOS, P. H. Cerâmicas odontológicas: o estado atual. *Cerâmica*, v.54, p.319-325, 2008.
5. GUERRA, C. M. F.; NEVES, C. A. F.; ALMEIDA, E. C. B.; VALONES, M. A. A.; GUIMARÃES, R. P. Estágio das cerâmicas odontológicas. *International Journal of Dentistry*, v.6, n.3, p.90-95, 2007.
6. GUAZZATO M.; ALBAKRY M.; RINGER, S. P.; SWAIN, M. V. Strength, fracture toughness and microstructure of a selection of all-ceramic materials. Part I. Pressable and alumina glass infiltrated ceramics. *Dent. Mater.*, v.20, p.441-48, 2004.
7. PAN, Y.; YI, X. S.; BAPTISTA, J. L. Kinetic study of cobalt silicides infiltration into silicon carbide preforms. *J. Am. Cer. Soc.*, v.82, n.12, p.3459-65, 1999.
8. MAKISHIMA, A.; TAMURA, Y.; SAKAINO, T. Elastic moduli and refractive index of aluminosilicate glasses containing Y_2O_3 , La_2O_3 and TiO_2 . *J. Am. Ceram. Soc.*, v.61, n.5-6, p.247-249, 1978.
9. 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.
10. BARSOUM, M.W. *Fundamentals of Ceramics*. Singapore: McGraw-Hill, 1997.
11. CHIMANSKI, A.; ANDRADE, R. S.; CESAR, P. F.; YOSHIMURA, H. N. Avaliação da viscosidade de vidros empregados em processos de preparação de biocerâmicas dentárias por meio do banco de dados SciGlass®. In: 56º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, Curitiba, PR, 2012. Anais, São Paulo, ABC, 2012.

12. PAN, Y.; BAPTISTA, J. L. The Infiltration of cobalt silicides into silicon carbide preforms. J. Eur. Ceram. Soc., v.18, p.201-7. 1998.

INFLUENCE OF BORON OXIDE CONTENT IN GLASSES OF THE SYSTEM SiO_2 - Al_2O_3 - La_2O_3 - TiO_2 ON THE INFILTRATION PROCESS OF CERAMIC BIOCOMPOSITES

ABSTRACT

Glass infiltrated ceramic biocomposite materials have been studied as dental prosthesis, due to their biocompatibility as well the high potential of mimicking the natural tooth. Chemical composition of the glass is an important parameter to the infiltration process, because each oxide may affect glass properties differently, as the viscosity. In this study, the influence of B_2O_3 content (0 to 25 mol%) on the viscosity and infiltration process of the $(45-x)\text{SiO}_2$ - $x\text{B}_2\text{O}_3$ - $25\text{Al}_2\text{O}_3$ - $15\text{La}_2\text{O}_3$ - 15TiO_2 glasses into alumina preforms was investigated. The glasses were spontaneously infiltrated into the preforms in heat treatments at temperatures between 1150 and 1200°C, and using holding times changing from 35 and 90 minutes. The results showed that the increase in B_2O_3 content increased the infiltration distance, due probably to the lowering of viscosity. Total infiltration was reached only with glasses which contained 20 and 25 mol% of B_2O_3 .

Key-words: Biocomposite, infiltration, Odontology, viscosity