

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE ODONTOLOGIA DE BAURU

VICTOR MOSQUIM

Structural, chemical and optical characterizations of an experimental SiO₂-Y-TZP ceramic produced by the uniaxial/isostatic pressing technique

Caracterizações estrutural, química e óptica de uma cerâmica experimental de SiO₂-Y-TZP produzida pela técnica de prensagem uniaxial/isostática

BAURU
2019

VICTOR MOSQUIM

Structural, chemical and optical characterizations of an experimental SiO₂-Y-TZP ceramic produced by the uniaxial/isostatic pressing technique

Caracterizações estrutural, química e óptica de uma cerâmica experimental de SiO₂-Y-TZP produzida pela técnica de prensagem uniaxial/isostática

Dissertação constituída por artigo apresentada a Faculdade de Odontologia de Bauru da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências no Programa de Ciências Odontológicas Aplicadas, na área de concentração Dentística.

Orientadora: Profa. Dra. Ana Flávia Sanches Borges

BAURU
2019

Mosquim, Victor

Structural, chemical and optical characterizations of an experimental $\text{SiO}_2\text{-Y-TZP}$ ceramic produced by the uniaxial/isostatic pressing technique / Victor Mosquim – Bauru, 2019.

26p. : il. ; 31cm.

Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Odontologia de Bauru. Universidade de São Paulo

Orientador: Profa. Dra. Ana Flávia Sanches Borges

Autorizo, exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação por processos fotocopiadores e outros meios eletrônicos.

Assinatura:

FOLHA DE APROVAÇÃO

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à **Deus**, que me guiou em cada passo da minha trajetória para que esse sonho se concretizasse.

Dedico aos meus pais e irmão, **Sergio Mosquim, Elizabete da Silva Mosquim** e **Sergio Mosquim Júnior**, que sonharam esse sonho comigo. A luta diária de vocês faz meus sonhos se realizarem. Vocês me fazem sentir que minha inteligência, meu corpo, minha idade e meu trabalho são suficientes. Escrever essa dissertação é um sonho e um privilégio graças a vocês. Amo vocês indescritivelmente!

Dedico este trabalho à **Profa. Dra. Linda Wang**, que desde 2014 me orienta com o maior carinho e cuidado. Profa, estou realizando este sonho também graças a você. Não mencionar seu papel no meu desenvolvimento seria como ignorar grande parte da minha paixão pelo que faço. Você me faz ter orgulho das minhas escolhas e de estar na Faculdade de Odontologia de Bauru. Obrigado!

Por fim, à minha orientadora, **Profa. Dra. Ana Flávia Sanches Borges**, que planejou esse sonho e o ajudou a se tornar realidade. Seu trabalho como professora e orientadora é muito lindo, mas seu caráter como ser humano é excepcional. Conviver com pessoas como você me fazem acreditar num mundo melhor. Muito obrigado!

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, **Sergio Mosquim** e **Elizabete da Silva Mosquim** que me ensinam diariamente o poder transformador da educação e do amor; ao meu irmão, **Sergio Mosquim Junior**, que me ensina a importância do autoconhecimento para realização pessoal.

Ao presente que Deus colocou na minha vida, **Gerson Aparecido Foratori Junior**. Dividir os dias com você faz a vida mais leve, os sorrisos mais sinceros e a alma mais tranquila. Obrigado por acreditar em mim em cada etapa desse processo e por estar comigo nos momentos mais importantes da minha vida.

Aos amigos com quem tenho o prazer de dividir a dádiva da vida. Mesmo que a vida nos leve à caminhos diferentes e a opiniões divergentes, espero que saibam a importância de vocês e das nossas conversas para nossa constante evolução. Meu amor por vocês é imenso. Obrigado, **Giovanna Speranza Zabeu, Mariele Vertuan, Carolina Yoshi Campos Sugio, Thaise Colletti Pavani** e **João Vitor Ramos dos Santos**.

À minha parceira de viagens e de pesquisa, **Brunna Mota Ferrairo**. Essa pesquisa não seria a mesma sem você. Obrigado por dividir suas experiências e seu conhecimento comigo ao longo dessa etapa.

Às amizades que cresceram na pós-graduação, **Letícia Ferreira de Freitas Brianezzi, Natália Almeida Bastos, Lígia Saraiva Bueno, Genine Moreira de Freitas Guimarães, Alyssa Teixeira Obeid, Juliana Carvalho Jacomine, Leandro Edgar Pacheco, Francielly da Silva Camim, Dianela Cristo Santin, Franco Naoki Mezarina Kanashiro, Edgar Massunari Maenosono** e **Camila Thaís Queiroz**. Minha admiração por vocês é imensa, e aprendi muito com cada um de vocês. Desejo o maior sucesso do mundo a todos vocês.

À minhas tias ***Lucilena Mosquim*** e ***Teresa Cristina Rubin Mota***, que cuidaram de mim desde meus primeiros passos, e que fizeram Bauru se tornar um lar desde 2013. Estendo esse agradecimento também ao meu maravilhoso tio-avô ***Luiz Augusto Mosquim (in memorian)***, que incentivou meus sonhos desde bebê, e cujo nome me remete ao maior ser humano que eu já conheci. Sei que você está dividindo esse momento comigo.

Aos grandes professores que me inspiraram a amar a Odontologia, e a permanecer na pós-graduação apesar das dificuldades, ***Profa. Dra. Maria Teresa Atta, Profa. Dra. Daniela Rios, Prof. Dr. Carlos Ferreira dos Santos, Prof. Dr. Estevam Augusto Bonfante, Prof. Dr. José Henrique Rubo, Profa. Dra. Karin Hermana Neppelenbroek e Prof. Dr. Rodrigo Ricci Vivan***. Vocês me mostraram que ser professor é uma arte que exige empatia, e talvez isso seja o mais difícil de encontrar nos dias de hoje. Muito obrigado pelas lições, pelo carinho e pela doçura que tiveram com o meu desenvolvimento.

Aos professores com quem tive o prazer de conviver durante a elaboração dessa pesquisa, e que auxiliaram em cada etapa, desde seu planejamento até a elaboração desta dissertação: ***Prof. Dr. Paulo Noronha Lisboa Filho, Prof. Dr. Aroldo Geraldo Magdalena, Prof. Dr. Carlos Alberto Fortulan e Prof. Dr. Paulo Francisco Cesar***.

Ao longo dos meus 6 anos na Faculdade de Odontologia de Bauru tive o privilégio de trabalhar com 3 mulheres que me ensinaram muito mais que o exercício da Odontologia e a importância do professor no desenvolvimento do aluno de graduação. Elas me ensinaram que, apesar de todas as limitações que o Brasil apresenta em relação à Educação, trabalhar com quê e com quem se ama vale a pena. Me ensinaram que cuidar do próximo também é nossa responsabilidade, e me mostraram que o que falta dentro das salas de aula e laboratórios é oportunidade. Vocês me ensinaram que crescer como profissional e ser humano é um processo difícil, mas que olhar para trás é muito gratificante. Espero um dia representar para meus alunos ao menos um pouquinho do que vocês representam para mim. Muito obrigado, ***Profa. Dra. Linda Wang, Profa. Dra. Ana Carolina Magalhães e Profa. Dra. Ana Flávia Sanches Borges***, minha grandiosa conselheira, amiga e orientadora.

À **Faculdade de Odontologia de Bauru – FOB-USP**, onde desenvolvi minha formação acadêmica. Nesses 6 anos em que estive aqui (2013-2019) aprendi tudo o que sei hoje. Não tenho palavras para agradecer por todas as oportunidades.

Aos **funcionários e professores do Departamento de Dentística e Materiais Dentários**. Vocês contribuem diariamente com a formação de cada um dos alunos. Muito obrigado

Às **funcionárias da Pós-Graduação** e da **Clínica de Pós-Graduação**. O trabalho de vocês é responsável por fazer a pós-graduação da FOB-USP ter tanta qualidade e eficiência. Muito obrigado.

À **Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP**, pelo apoio financeiro para o desenvolvimento deste trabalho com a concessão da bolsa de mestrado. O presente trabalho foi realizado com apoio da **Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES)** - Código de Financiamento 001.

“Liberdade é pouco. O que eu desejo ainda não tem nome.”
(Clarisse Lispector)

“A história sozinha cria estereótipos, e o problema com estereótipos é que não é que eles não são verdadeiros, mas que eles são incompletos. Eles fazem uma história se tornar a única história.”

(Chimamanda Ngozi Adichie)

“A vida para uns são cheias de curvas que dá impressão que eles seguem para o calvário conduzindo uma cruz que se chama ‘custo de vida’.”

(Carolina Maria de Jesus)

ABSTRACT

ABSTRACT

Structural, chemical and optical characterizations of an experimental SiO₂-Y-TZP ceramic produced by the uniaxial/isostatic pressing technique

New glass ceramics enriched by polycrystalline materials has been produced by different processing methods. However, for these materials to be used as restorative dental materials in esthetical areas they must count with good optical properties, which are directly influenced by their structure and chemical composition. For these reasons, the aim of this study was to produce a new glass ceramic containing SiO₂+Y-TZP via uniaxial/isostatic powder compression and to structurally and chemically characterize this material relating to its optical properties. SiO₂ and Zpex® were used as starting powders. These two powders were mixed (97w%-3% ratio) and pressed in uniaxial (80MPa) and isostatic (206MPa) press and sintered at 1150°C for 2h. The starting powders, the mixed powder (before sintering) and the sintered specimens were submitted to Scanning Electron Microscope/Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (SEM/EDX), Transmission Electron Microscope (TEM), X-ray Diffraction (XRD) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). The material's density was measured. The contrast ratio and translucency parameter of the sintered specimen were compared to lithium disilicate (IPS e.max® CAD HT A1) and zirconia-reinforced lithium silicate (Celtra Duo® HT A1), using Kruskal-Wallis and post-hoc Dunn tests with a significance level set at 5%. Agglomerations of SiO₂ and Zpex could be seen under SEM/EDX analysis due to their reduced particle size, yet, when sintered, some remaining porosities could be seen. The TEM analysis evidenced the spherical character of SiO₂ grains and the crystallographic pattern of the Zpex particles. When mixed, Zpex can be seen inside the grain of SiO₂. XDR analysis pointed out that SiO₂ was amorphous, and Zpex presented monoclinic (*m*) and tetragonal (*t*) peaks. After sintering, crystallization of SiO₂ can be seen without new *m* peaks. The FTIR spectra bands suggested an interaction between Si, O and Zr. The theoretical density value of the experimental ceramics was 1.663 g/cm³. The contrast ratio and the translucency parameter of the experimental ceramic were higher (*p*=0,000001) and lower (*p*=0,000001), respectively, than those of lithium disilicate and zirconia-reinforced lithium silicate. It can be concluded that the uniaxial/isostatic powder compression is an efficient method to obtain experimental ceramics for dental purposes and 1150°C for 2h is sufficient to crystallize SiO₂ without inducing *t-m* transformation of zirconia. Yet, this sintering protocol seems to be insufficient to densify the experimental ceramic, which may be the reason for its lack of translucency.

Key words: Ceramics. Silicon dioxide. Zirconium.

RESUMO

RESUMO

Caracterizações estrutural, química e óptica de uma cerâmica experimental de SiO₂-Y-TZP produzida pela técnica de prensagem uniaxial/isostática

Novas cerâmicas vítreas enriquecidas por materiais policristalinos tem sido produzidas por diferentes métodos de processamento. Entretanto, para que sejam utilizados como materiais restauradores odontológicos em áreas estéticas, eles devem apresentar boas propriedades ópticas, que estão diretamente influenciadas por sua estrutura e composição química. Por esses motivos, o objetivo deste estudo foi produzir uma nova cerâmica vítreia contendo SiO₂+Y-TZP através da via uniaxial/isostática, e caracterizar este material estrutural e quimicamente, relacionando às suas propriedades ópticas. SiO₂ e Zpex® foram usados como pós de partida, misturados (97m%-3m%), prensados em prensa uniaxial (80MPa) e isostática (206MPa) e sinterizados à 1150°C por 2h. Os pós de partida, o pó após a mistura (prévio à sinterização) e a amostra sinterizada foram submetidos à Microscopia Eletrônica de Varredura/Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios-X (MEV-EDX), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Difração de Raios-X (DRX) e Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). A densidade do material foi mensurada. A razão de contraste e o parâmetro de translucidez da amostra sinterizada foram comparados aos do dissilicato de lítio (IPS e.max® CAD HT A1) e do silicato de lítio reforçado por zircônia (Celtra Duo® HT A1), utilizando os testes de Kruskal-Wallis e post-hoc Dunn com nível de significância de 5%. Aglomerações SiO₂ e Zpex foram vistas sob MEV/EDX devido ao tamanho reduzido das partículas, porém, quando sinterizado, algumas porosidades puderam ser vistas. A análise em MET evidenciou o caráter esférico dos grãos de SiO₂ e o padrão cristalográfico das partículas de Zpex. Quando misturados, Zpex pode ser visto dentro de uma partícula de SiO₂. A análise em DRX destacou que a SiO₂ era amorfo e Zpex apresentava picos monoclinicos (*m*) e tetragonais (*t*). Após a sinterização, a cristalização da SiO₂ pode ser vista sem a formação de novos picos *m*. As bandas do espectro do FTIR sugeriram uma interação entre Si, O e Zr. A densidade do material foi 1,663g/cm³. A razão de contraste e o parâmetro de translucidez da cerâmica foi maior (*p*=0,000001) e menor (*p*=0,000001), respectivamente, que os do silicato de lítio e do silicato de lítio reforçado por zircônia. Pode-se concluir que a compressão dos pós em prensa uniaxial/isostática é um método eficiente em produzir cerâmicas experimentais para uso odontológico, e que 1150°C por 2h é suficiente para cristalizar o SiO₂ sem induzir transformação *t-m* na zirconia. Contudo, esse protocolo de sinterização parece ser insuficiente para densificar a cerâmica experimental, o que pode prejudicar sua translucidez.

Palavras-chave: Cerâmica. Dióxido de silício. Zircônio

TABLE OF CONTENTS

1	INTRODUCTION	15
2	FINAL CONSIDERATIONS	19
	REFERENCES	23

1 INTRODUCTION

1 INTRODUCTION

Dental ceramics are used as restorative materials due to their inherited properties, such as the color stability, resistance to wear, high strength, biocompatibility and low biofilm accumulation (KELLY, BENETTI, 2011; AMOROSO et al., 2012). Polycrystalline ceramics, such as zirconia (ZrO_2) owns a much higher fracture toughness than glass ceramics, which in turn are much more translucent and esthetically appealing. These characteristics are important to be taken into consideration depending on the area these materials are being indicated by the dental practitioner.

In glass ceramics, silicon oxide (SiO_2) is often present (KELLY, 2008; KELLY, BENETTI, 2011), and, as an attempt to enhance the mechanical properties of glass ceramics, crystalline materials, such as ZrO_2 are used to enrich these materials (KELLY, 2008; KELLY, BENETTI, 2011). Zirconia can be found at three allotropic phases: monoclinic (*m*), tetragonal (*t*) and cubic (*c*). Under room temperature until 1,170°C the monoclinic phase of ZrO_2 is found. From 1,170 until 2,370°C ZrO_2 is in its tetragonal form, and above that temperature, in cubic form (CHEVALIER, GREMILLARD, DEVILLE, 2007; KELLY, DENRY, 2008; EL-GAHNY, SHERIEF, 2016). The tetragonal to monoclinic (*t-m*) transformation result in 4.5% volumetric expansion, which is held responsible for the higher fracture toughness of zirconia when in its tetragonal form. Hence, with the intention to stabilize *t*-zirconia under room temperature, dopants such as yttrium oxide (Y_2O_3) are used, originating yttria-stabilized tetragonal zirconia (Y-TZP) (GUAZATTO et al., 2004; RAMOS et al., 2015). However, as the zirconia/Y-TZP is known to be opaque, its use in esthetical areas is limited. Therefore, new ceramic materials containing SiO_2 and enriched by ZrO_2 /Y-TZP has been processed by many different routes, such as sol-gel, slip-casting and uniaxial/isostatic powder compression and in order to achieve good optical properties (MOUZON, GLOWACKI, ODÉN, 2008; JIANG et al., 2011; PERSSON et al., 2012).

The uniaxial/isostatic powder compression technique is used to produce ceramic materials using powders as starting points. This technique is based on applying pressure to a mold so the powder in it can be compressed. Thereafter, this green-body material is submitted to a sintering protocol with an attempt to density the

material. Densification is important to reduce porosities, irregularities and internal spaces generated during the fabrication method (MCCABE, WALLS, 2008; VOLPATO et al., 2011), which are also related to the transmittance of light inside the materials bulk (JIANG et al., 2011). Also, nano-sized powders are used in order to generate more uniform and smoother surfaces, which, associated with proper heating protocols could lead to proper light transmittance, i.e., translucency.

Translucency can be defined as the amount of light that is transmitted or reflected from a materials surface through a turbid medium (BRODBELT, O'BRIEN, FAN, 1980). As shown in previous studies, the size, the amount of crystals in the material and also its porosity play important roles regarding the amount of light transmitted through the material (HEFFERNAN et al., 2002; JIANG et al., 2011), consequently interfering in the translucency of a given substrate. For these reasons, the amount of crystalline content in the materials composition can lead to low translucency due to different refractive indices between the matrix and the crystals used for enrichment purposes, leading to scattering and diffuse reflection of light, resulting in undesired opaqueness (JIANG et al., 2011).

Considering these obstacles at reaching proper translucency, the processing methods play an important role at achieving the desired optical properties (MOUZON, GLOWACKI, ODÉN, 2008; JIANG et al., 2011; PERSSON et al., 2012). Though, these processing methods used to obtain experimental ceramics are not commonly used to create ceramics with dental purposes, justifying the need to structurally characterize the materials produced by them and evaluate their desired properties. Therefore, since new glass ceramics enriched by polycrystalline materials has been produced by different processing methods and achieved interesting results, the aim of this study was to produce a new glass ceramic containing SiO_2 +Y-TZP via uniaxial/isostatic powder compression and structurally and chemically characterize this material relating to its optical properties.

2 FINAL CONSIDERATIONS

2 FINAL CONSIDERATIONS

Within the limitations of this study, it can be concluded that the uniaxial/isostatic powder compression is an efficient method to obtain experimental ceramics for dental purposes. Also, 1150°C for 2h is sufficient to crystallize SiO₂ without inducing t-m transformation of zirconia. Yet, this sintering protocol seems to be insufficient to densify the experimental ceramic, which consequently resulted in higher contrast ratio and lower translucency parameter when compared to lithium disilicate and zirconia-reinforced lithium silicate. Further studies with different sintering protocols are needed in order to properly achieve a good balance between optical and mechanical properties for this experimental material.

REFERENCES

REFERENCES

- AMOROSO, A. P. et al. Dental ceramics: properties, indications and clinical considerations. **Rev Odontol Araç**, v. 33, n. 2, p. 19-25, Jul-Dec 2012.
- BAKLOUTI, S. et al. Binder burnout and evolution of the mechanical strength of dry-pressed ceramics containing poly(vinyl alcohol). **J Eur Ceram Soc**, v. 21, p. 1087-1092, 2001.
- BANGI, U. K. H. et al. Improvement in optical and physical properties of TEOS based aerogels using acetonitrile via ambient pressure drying. **Ceram Int**, v. 38, p. 6883–6888, 2012.
- BARRACLOUGH, K. G. et al. Cold compaction of silicon powders without a binding agent. **Mater Lett**, v. 61, p. 485-487, 2007.
- BRODBELT, R. H. W.; O'BRIEN, W. J.; FAN, P. L. Translucency of dental porcelains. **J Dent Res**, v. 59, n. 1, p. 70-75, Jan 1980.
- BUCKLEY, A. M.; GREENBLATT, M. The sol-gel preparation of silica gels. **J Chem Educ**, v. 71, n. 7, p. 599-602, Jul 1994.
- CHAVALIER, J.; GREMILLARD, L.; DEVILLE, S. Low-temperature degradation of zirconia and implications for biomedical implants. **Annu Rev Mater Res**, v. 37, p. 1-32, Apr 2007.
- CHU, F. C; CHOW, T. W.; CHAI, J. Contrast ratios and masking ability of three types of ceramic veneers. **J Prosthet Dent**, v. 98, n. 5, p. 359-364, Nov 2007.
- DELLA BONA, A.; NOGUEIRA, A. D.; PECHO, O. E. Optical properties of CAD-CAM ceramic systems. **J Dent**, v. 42, n. 9, p. 1202-1209, Sept 2014.
- DOS SANTOS, D. M. et al. Effect of different acidic solutions on the optical behavior of lithium disilicate ceramics. **J Prosthet Dent**, v. 118, n.3, p.430-436, Sept 2017.
- EL-GAHNY, O. S. A.; SHERIEF, A. H. Zirconia based ceramics, some clinical and biological aspects: review. **Future Dent J**, v. 2, n. 2, p. 55-64, Oct 2016.

GUAZZATO, M. et al. Strength, fracture toughness and microstructure of a selection of all-ceramic materials. Part II. Zirconia-based dental ceramics. **Dent Mater**, v. 20, n. 5, p. 449-456, Jun 2004.

HANAWALT, J. D.; RINN, H. W.; FREVEL, L. K. Chemical analysis by X-Ray diffraction. **Indust Chem Anal Ed**, v. 10, p. 475-512, 1938.

HEFFERNAN, M. J. et al. Relative translucency of six all-ceramic systems. Part I: Core materials. **J Prosthet Dent**, v. 88, n. 1, p. 4-9, 2002.

JIANG, L. et al. Effects of sintering temperature and particle size on the translucency of zirconium dioxide dental ceramic. **J Mater Sci: Mater Med**, v. 22, p. 2429-2435, 2011.

KELLY, J. R. Dental ceramics: what is this stuff anyway? **J Am Dent Assoc**, v. 139, p. 4S-7S, Sept 2008.

KELLY, J. R.; BENETTI, P. Ceramic materials in dentistry: historical evolution and current practice. **Aust Dent J**, v. 56, n. 1, p. 84-96, Jun 2011.

KELLY, J. R.; DENRY, I. Stabilized zirconia as a structural ceramic: an overview. **Dent Mater**, v. 24, n. 3, p. 289-298, Mar 2008.

LEIB, E. W. et al. Synthesis and thermal stability of zirconia and yttria-stabilized zirconia microspheres. **J Colloid Interface Sci**, v. 448, p. 582-592, Jun 2015.

LOPES, A. C. O. et al. Nanomechanical and microstructural characterization of a zirconia-toughened alumina composite after aging. **Ceram Int**. [in press].

MCCABE, J. F.; WALLS, A. W. G. Ceramics and porcelain fused to metal (PFM). In: _____. **Applied dental materials**. 9th Ed. Oxford: Blackwell Publishing Ltda, 2008. cap 11, p. 89-100.

MOUZON, J.; GLOWACKI, E.; ODÉN, M. Comparison between slip-casting and uniaxial pressing for the fabrication of translucent yttria ceramics. **J Mater Sci**, v. 43, p. 2849-2856, 2008.

NOGAMI, M.; TOMOZAWA, M. ZrO_2 -transformation-toughened glass-ceramics prepared by the sol-gel process from metal alkoxides. **J Am Ceram Soc**, v. 69, n. 2, p. 99-102, 1986.

- NOGUEIRA, A. D; DELLA BONA, A. The effect of a coupling medium on color and translucency of CAD-CAM ceramics. **J Dent**, v. 41, n. 3, p. e18-23, Aug 2013.
- PADOVINI, D. S. S. et al. Facile synthesis and characterization of ZrO₂ nanoparticles prepared by the AOP/hydrothermal route. **RSC Adv**, v. 4, p. 38484–38490, 2014.
- PADOVINI, D. S. S. *Estudo de adsorção e fotodegradação da rodamina b com nanopartículas core-shell de ZrO₂@SiO₂ preparadas pelo método sol-gel*. 2018. Dissertation (Master in Materials Science) – School of Science, University of the State of São Paulo-UNESP, São Paulo.
- PEELEN, J. G. J.; METSELAAR, R., Light scattering by pores in poly-crystalline materials. **J Appl Phys**, v. 45, n. 1, p. 216-220, 1974.
- PERSSON et al. Nano grain sized zirconia–silica glass ceramics for dental applications. **J Eur Ceram Soc**, v. 32, p. 4105-4110, 2012.
- PIZETTE, P. et al. Green strength of binder-free ceramics. **J Eur Ceram Soc**, v. 33, p. 975-984, 2013.
- RAMOS, C. M. et al. Application of micro-raman spectroscopy to the study of yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystal (Y-TZP) phase transformation. **Appl Spectrosc**, v. 69, n. 7, p. 810-814, Jul 2015.
- RUFF, O; EBERT, F.; STEPHAN, E. Beitrage zur keramik hochfeurfe stoffe II. Das system ZrO₂-CaO. **Z Anorg Allg Chem**, v 180, n. 1, p. 215-224, 1929.
- SANATI, M.; ANDERSSON, A. DRIFT study of the oxidation and the ammoxidation of toluene over a TiO₂ (B) -supported vanadia catalyst. **J Mol Catal**, v. 81, p. 51-62, 1993.
- SANTANA, C. J.; JONES, K. S. The effects of processing conditions on the density and microstructure of hot-pressed silicon powder. **J Mater Sci**, v. 31, p. 4985-4990, 1996.
- SHUI, A. et al. Sintering deformation caused by particle orientation in uniaxially and isostatically pressed alumina compacts. **J Eur Ceram Soc**, v. 22, p. 311-316, 2002.
- STÖBER, W.; FINK, A.; BOHN, E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. **J Colloid Interface Sci**, v. 26, p. 62-69, 1968.

TOSOH. *Advanced Ceramics | Zirconia Powders*. Available at: <<https://www.tosoh.com/our-products/advanced-materials/zirconia-powders>>. Access on: March 29th, 2019.

VOLPATO, C. A. M. et al. Application of zirconia in dentistry: biological, mechanical and optical considerations. In: SIKALIDIS, C. **Advances in ceramics**: electric and magnetic ceramics, bioceramics, ceramics and environment. 1st Ed. Rijeka: InTech, 2011. cap 17. p. 397-420.

WYCKOFF, R. W. G. Crystal structure of high temperature cristobalite. **Am J Sci**, v. 9, n. 5, p. 448-459, Jun 1925.