

Vitrocerâmicos do sistema $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O-SrO-ZnO}$ com potencial para aplicações dentárias

(Glass-ceramic based on $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O-SrO-ZnO}$ system as dental material)

J.K.M.B. Daguano^{1*}, A.C.D. Rodas¹, A.F Weber¹, M.F.P. Alves²; P. M. Ravaglia³, C. Santos³.

¹Universidade Federal do ABC, Laboratório de Biomateriais e Dispositivos Biomédicos (UFABC)
Alameda da Universidade, s/n, Anchieta, São Bernardo do Campo (SP), Brasil

²Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de Lorena (USP-EEL-DEMAR)
Pólo Urbo-Industrial, Gleba AI-6, s/n, Lorena (SP), Brasil

³Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Tecnologia de Resende (UERJ-FAT)
Rodovia Presidente Dutra, km 298, Polo Industrial, Resende (RJ), Brasil

*juliana.daguano@ufabc.edu.br

Resumo

Composições do sistema $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O-SrO-ZnO}$ foram estudadas, visando obtenção de vitrocerâmicos para dentística. Um desses vidros indicou cristalização a 640°C e 770°C , sendo tratado termicamente, de forma análoga a vitrocerâmicos comerciais pré-cristalizados. Comparativamente, foi avaliada a influência da cristalização no desempenho mecânico, bem como a viabilidade celular, para garantir o uso como biomaterial. Tratamentos a 670°C possibilitaram a cristalização parcial de metassilicato de lítio, o que elevou dureza e módulo elástico, mantendo baixa tenacidade, com bom índice de fragilidade (parâmetro para estimar resposta à usinabilidade, sendo de interesse para materiais dentários). Os vitrocerâmicos comerciais apresentaram-se com características similares. Todos materiais quando tratados acima de 770°C , apresentaram grãos alongados de dissilicato de lítio, distribuídos em fase intergranular vítrea, aumentando a tenacidade e resistência à fratura. A amostra foi considerada não-citotóxica. Essas propriedades associadas à boa usinabilidade, avaliada preliminarmente pelo índice de fragilidade, permitiram a adequação dos materiais às exigências da norma ISO 6872.

Palavras-chave: Vitrocerâmica, cristalização, propriedade mecânica, cerâmica dentária.

Abstract

Compositions based on $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O-SrO-ZnO}$ -system were studied in order to obtain glass-ceramics for dentistry. One such glass indicated crystallization at 640°C and 770°C , being thermally treated, analogously to pre-crystallized commercial glass-ceramics. Comparatively, the influence of crystallization on mechanical performance, as well as cell viability, was evaluated to guarantee the use as a biomaterial. Heat-treatments at 670°C allowed the partial crystallization of lithium metasilicate, which raised hardness and elastic modulus, maintaining low toughness, with good brittleness index (parameter to estimate the machinability response, being of interest for dental materials). The commercial glass-ceramics showed similar characteristics. All the materials, when treated above 770°C , presented elongated grains of lithium disilicate, distributed in glassy intergranular phase, increasing the toughness and fracture strength. The sample was considered non-cytotoxic. These properties associated with the good machinability, preliminarily evaluated by the brittleness index, allowed the adequacy of the materials to the requirements of ISO 6872.

Keywords: Glass-ceramic, Crystallization, Mechanical property, Dental ceramic.

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, diferentes materiais vitrocerâmicos para aplicações dentárias (próteses em especial) foram desenvolvidos visando proporcionar uma estética excepcional sem exigir uma cerâmica de revestimento, tal como porcelanas [1]. Foi relatado que uma maior integridade estrutural pode ser conseguida eliminando a cerâmica de recobrimento e sua interface de ligação necessária [1,2]. A restauração cerâmica de dissilicato de lítio é um dos sistemas cerâmicos monolíticos que ganharam popularidade para coroas simples anteriores e posteriores e restaurações de cobertura parcial devido às suas propriedades físicas superiores [3,4].

As restaurações cerâmicas de dissilicato de lítio podem ser fabricadas por um processo de fabricação de prensagem à quente ou CAD/CAM [5]. O dissilicato de lítio foi primeiro introduzido como uma subestrutura ou material de núcleo caracterizado por uma melhor translucidez do que outros materiais cerâmicos de núcleo com alta resistência [6].

Devido à sua translucidez elevada e as diferentes tonalidades, torna-se possível a restauração monolítica com contornos anatômicos [4]. Os blocos cerâmicos de dissilicato de lítio usináveis consistem numa fase de metassilicato de lítio contendo considerável quantidade de fase amorfa. Após a fresagem da restauração a partir do bloco, a fase metassilicato de lítio é transferida para a estrutura final de dissilicato de lítio, obtida via uma queima de cristalização entre 820-850°C por intervalos curtos de tempo [7].

Recentemente, vitrocerâmicos de silicato de lítio reforçado com zircônia (Vita Suprinity, ou CELTRA-Duo) foram desenvolvidos para aplicações odontológicas CAD/CAM visando a fabricação de restaurações *inlays*, *onlays*, coroas parciais, facetas, coroas anterior e posterior e dente único anterior e posterior sobre pilares de implantes [8]. Estes novos vitrocerâmicos, segundo alegação dos fabricantes, combinam as características positivas dos materiais de zircônia (ZrO_2) e dos vitrocerâmicos. As partículas de zircônia são incorporadas para reforçar a estrutura cerâmica por interrupção de trinca. Assim, outros óxidos também podem ser incorporados visando alterações que proporcionem melhorias biológicas, as quais poderiam aumentar sua aplicabilidade [9,10]. Nesse estudo uma nova composição de vitrocerâmico não estequiométrico de silicato de lítio foi desenvolvida e investigada, de forma comparativa com produtos comerciais.

MATERIAIS E MÉTODOS

A composição química do vidro desenvolvido neste trabalho é apresentada na Tabela I, em conjunto aos vidros comerciais estudados comparativamente.

Tabela I. Composição dos vitrocerâmicos estudados neste trabalho. A composição química dos dissilicatos de lítio comerciais é dada pelos fabricantes.

Composição química (% peso)	Materiais comerciais			Material desenvolvido (LD)
	Celtra™ Duo (LS-C)	E-Max CAD® (LS-E)	Suprinity® PC (LS-S)	
	Dentsply Sirona Corp. - Alemanha	Ivoclar Vivadent - Liechnstein	VITA Zahnfabrik Corp. - Alemanha	
SiO ₂	58	57-80 (68,5)	56 - 64 (60)	70
LiO ₂	18,5	11-19 (15)	15 - 21 (18)	14,5
K ₂ O	--	0-13 (6,5)	1 - 4 (2,5)	7,5
P ₂ O ₅	5	0-11 (5,5)	3 - 8 (5,5)	4,5
ZrO ₂	10,1	0-8 (4)	8 - 12 (10)	--
ZnO	1	0-8 (4)	--	0,5
Al ₂ O ₃	1,9	0-5 (2,5)	1 - 4 (2)	--
MgO	--	0-5 (2,5)	--	--
CeO ₂	2	--	0 - 4 (2)	--
CaO	--	--	--	2,0
SrO	--	--	--	1,0
Pigmentos	N.A.	0-8 (4)	0-6 (3)	--

Para a composição desenvolvida foram utilizados como matérias-primas os seguintes produtos: Carbonato de lítio (99%, Synth, Brasil), pó de quartzo de alta pureza (SiO₂ - Vitrovita, Brasil), carbonato de cálcio (98%, J. T. Baker, EUA), carbonato de potássio (99%, Sigma-Aldrich, Alemanha), pentóxido de fósforo (99%, Vetec, Brasil), carbonato de estrôncio (97%, Vetec, Brasil), óxido de zinco (99,7%, J. T. Baker, EUA). Os pós como recebidos foram pesados e misturados para obter a formulação desejada (% em peso) 70% SiO₂-14% LiO₂-7,5% K₂O-2,0% CaO-4,5% P₂O₅-1,0% SrO-0,5% ZnO.

A mistura de pós foi fundida em cadinho de platina a cerca de 1450°C e recozido a uma temperatura de 60°C abaixo da transição vítrea por 2 h. Testes de calorimetria exploratória diferencial foram realizados até 1000°C a 15°C/min. Com base nos resultados do DSC, dois diferentes tratamentos térmicos foram realizados. As amostras comerciais foram tratadas conforme protocolo dos fabricantes, quais sejam: 820°C- 1,5 min (LS-C_{HT}), 850°C- 10 min (LS-E_{HT}) e 840°C- 8 min (LS-S_{HT}).

A análise por Difração de raios X foi realizada em difratômetro (Bruker AXS, D8 Focus) usando radiação CuK α , entre 10° a 90°, 0,02°/contagem, e um tempo de coleta de 2s, em amostras no formato de discos de 12 mm de diâmetro e 2 mm de espessura. As fases

cristalinas foram identificadas utilizando o Joint Committee for Powder Diffraction Studies (JCPDS) de difração padrão. Amostras polidas e subsequentemente submetidas a ataque químico, utilizando H₃PO₄ 37% ou HF, 15%, foram metalizadas e analisadas por microscopia eletrônica de varredura.

A dureza das amostras foi medida pelo método de indentação Vickers. A partir da dureza Vickers, tenacidade à fratura e medição do módulo de Young, o índice de fragilidade (B) foi calculado para as diferentes vitrocerâmicas contendo a fase metassilicato de lítio, ou na condição "como recebido" para as comerciais, em que os corpos de prova são usinados (fresados). Este é um parâmetro importante para a avaliação da usinabilidade da vitrocerâmica usando sistemas CAD / CAM. O índice de fragilidade foi calculado a partir da Equação (A), conforme descrito por Sehgal et al. [11].

$$B = \gamma P^{-1/4} \left[\frac{c}{a} \right]^{3/2} \quad (A)$$

onde B é a fragilidade ($\mu\text{m}^{-1/2}$), P é a carga de indentação (N); “c” é o comprimento da fissura, medido do centro do entalhe até a ponta da trinca (μm); “A” é o comprimento da diagonal de indentação (μm) e γ é uma função do módulo de Young e da dureza Vickers ($\gamma = 0.0313 \cdot H_v^{3/4}/E^{1/2}$). A resistência à flexão (σ_f) foi medida na vitrocerâmica desenvolvida e nos materiais comerciais, utilizando configurações de flexão de três pontos ou flexão biaxial utilizando máquina de ensaios universais.

Para o teste de citotoxicidade, o meio de cultura foi constituído por células de ovário de hamster chinês (CHO) em contato com extratos de material diluído. Assim, a amostra de LD foi moída e o extrato foi preparado na proporção de 0,2g do pó/mL de meio MEM, sendo utilizada extrato de amostra de alumina como controle negativo e solução fenol 2% como controle positivo. A avaliação da citotoxicidade foi realizada utilizando a metodologia de absorção de vermelho neutro [12]. A placa de 96 poços contendo o material em teste foi levada a uma leitora ELISA para leitura da absorbância em 570 nm.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Uma curva DSC do vidro base é mostrada na Figura 1. A temperatura de transição vítrea (T_g) é de aproximadamente 450°C. Os dois picos exotérmicos bem definidos (640°C e 772°C) são característicos do metassilicato de lítio (LM) e das fases de cristais de dissilicato de lítio (LD), respectivamente. Além disso, o pequeno pico exotérmico a 733°C corresponde a cristalização do fosfato de lítio (LP). A análise térmica comparativa entre uma amostra

monolítica e outra na forma de pó permite inferir que a cristalização ocorre no volume do material, uma vez que os picos de cristalização são equivalentes.

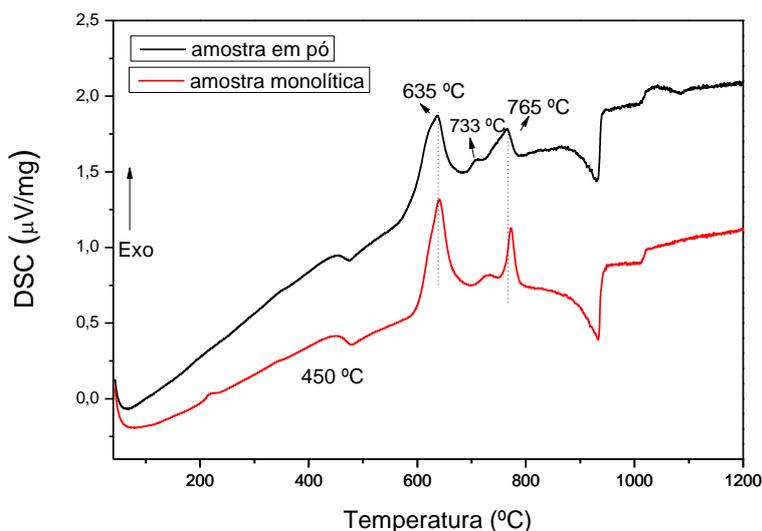


Figura 1. Análise térmica por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) do vidro $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O-SrO-ZnO}$.

Os dados do DSC foram usados para projetar a nucleação e a cristalização do vidro para obter dois tipos de vitrocerâmica em duplo processo de tratamento térmico. Para cerâmicas contendo metassilicato de lítio como fase principal o tratamento adotado foi $504\text{ }^\circ\text{C}$ por 60 min e $670\text{ }^\circ\text{C}$ por 90 min, sendo as amostras denominadas como LM. Para a fase dissilicato de lítio, tratamento a $504\text{ }^\circ\text{C}$ por 60 min e $770\text{ }^\circ\text{C}$ por 360 min, amostras LD.

A Figura 2 apresenta as fases cristalinas identificadas por DRX para cada amostra estudada neste trabalho. Para a composição vítrea desenvolvida, Figura 2(a), o padrão de XRD da amostra de vidro não apresentou picos de difração, confirmando o estado amorfo da amostra. Para a amostra LM, o metassilicato de lítio (Li_2SiO_3) foi detectado como a fase principal, havendo um único pico em torno de $2\theta = 27^\circ$ que indica a formação do fosfato de lítio (Li_3PO_4). Daguno et al. [13] relatam o teor de fase amorfa em torno de 60% para as amostras tratadas nessa condição. Finalmente, o padrão de XRD da amostra de LD mostrou o dissilicato de lítio ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) como fase principal coexistindo como estágio de Li_3PO_4 . As fases cristalinas principais dos produtos comerciais como recebidos (Figura 2b) e após tratamento térmico (Figura 2c), são respectivamente, metassilicato de lítio e dissilicato de lítio. Os produtos como recebido apresentam teores de fase amorfa entre 30 e 40% e 75% (LS-S). Após tratamento térmico, o teor de fase amorfa sofre reduções em todos produtos comerciais.

Os resultados dessas caracterizações de DSC e XRD foram coerentes com diferentes vidros multicomponentes de sílica-lítia. Por exemplo, Zhang et al. [14] verificou a presença de dois picos de cristalização, o primeiro a 645°C e o outro a 827°C, que correspondem à formação de metassilicato de lítio e dissilicato de lítio, respectivamente. Soares et al. [15] também encontrou dois picos de cristalização em duas diferentes composições de vidros multicomponentes, uma para o metassilicato e outra para o dissilicato de lítio. No entanto, apenas na composição com maior teor de sílica, foi observada a conversão total do metassilicato em dissilicato após o tratamento térmico. A outra composição mostrou a existência de ambos metassilicato e dissilicato de lítio. Portanto, nossos resultados de XRD indicaram que os tratamentos escolhidos foram eficazes na obtenção de fases cristalinas desejadas.

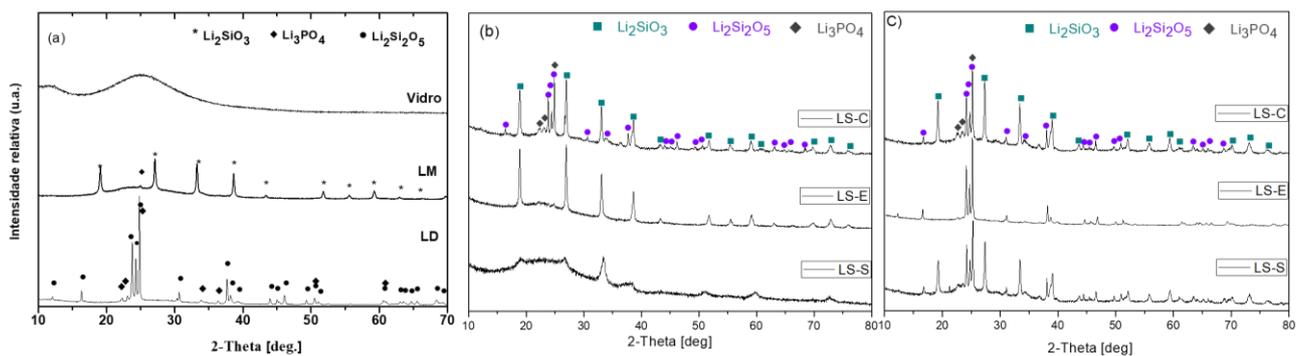


Figura 2. Difração de raios X de diferentes amostras: A) material desenvolvido neste estudo; B) material comercial como recebido; C) material comercial após tratamento térmico.

A Figura 3 mostra micrografias eletrônicas das vitrocerâmicas antes (Figura 4 a, c, e, g) e após a cristalização do dissilicato de lítio (Figura 4 b, d, f, h). Nelas estão evidentes muitos cristais de dissilicato de lítio tipo hastes, e suas orientações aleatórias, criando um entrelaçamento na microestrutura.

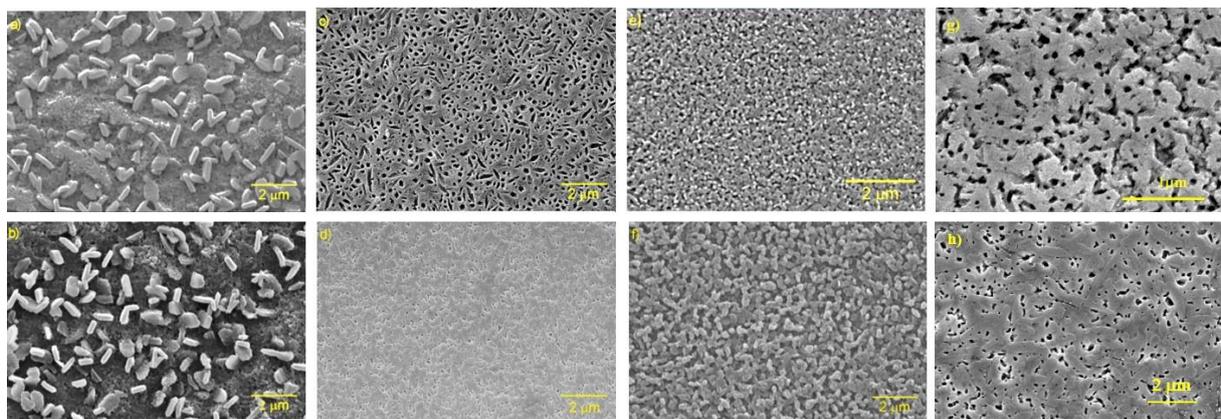


Figura 3. Micrografias de superfícies de vitrocerâmicas após ataque químico. (a, b) LS-C; (c, d) LS-E; (e, f) LS-S; (g, h) amostras SiO₂-Li₂O-CaO-P₂O₅-K₂O-SrO-ZnO.

As propriedades mecânicas destas vitrocerâmicas de dissilicato de lítio dependem de vários fatores, especialmente sua microestrutura. Em geral, a alta resistência mecânica destes vitrocerâmicos ($\sigma_f > 200$ MPa, $K_{IC} > 2$ MPa.m^{1/2}) é devido à sua microestrutura interligada com alta cristalinidade (acima de 60%), e pequenos (0,5–3µm) cristais de alta proporção, que promovem a deflexão de trincas e tendem a impedir a propagação da trincas. Em nosso estudo, o vitrocerâmico LD também mostra uma microestrutura interligada, cristais com alta proporção, tamanho próximo a 2 µm e alta cristalinidade (em torno de 80%). Então, como resultado preliminar, a LD também demonstrou uma alta resistência à fratura.

A Tabela II apresenta um resumo das propriedades mecânicas avaliadas neste trabalho. Os valores de dureza Vickers encontrados neste trabalho estão dentro de 600 HV - 680 HV, não importando o produto analisado. Além disso, os resultados não são influenciados estatisticamente pela realização de tratamento térmico. Sobre a tenacidade à fratura pode-se observar um aumento de K_C de acordo com o tratamento térmico em todas as vitrocerâmicas estudadas. Os valores de K_C foram superiores a 1,15 MPa.m^{1/2} para LS como recebidos, e superiores a 1,39 MPa.m^{1/2} para os materiais tratados termicamente. Além disso, os índices de fragilidade calculados para vitrocerâmicas contendo metassilicato de lítio indicaram valores entre 2,9 e 3,9 µm^{-1/2}. Os resultados do módulo de Young (E), e resistência à flexão, também indicam que essas propriedades são sensíveis a tratamentos térmicos, onde ganhos consideráveis podem ser observados após eles, especialmente em amostras LS-E, LS-S e LM/LD. Os valores não são significativamente modificados pelo tratamento térmico em amostras LS-C.

Tabela II. Propriedades mecânicas dos dissilicatos de lítio avaliadas neste trabalho.

Amostras	Dureza Vickers (HV)	Tenacidade à Fratura K_C (MPa.m^{1/2})	Índice de fragilidade (B)	Módulo de elasticidade (GPa)	Resistência a flexão (MPa)
LS-C	678 ± 18	1,40 ± 0,12	3,47	92,0 ± 4,7	196,2 ± 25
LS-C _{HT}	676 ± 15	1,49 ± 0,05	---	98,9 ± 3,8	195,2 ± 13
LS-E	655 ± 22	1,30 ± 0,16	3,26	82,3 ± 5,4	--
LS-E _{HT}	657 ± 16	1,62 ± 0,05	---	102,0 ± 3,8	327,8 ± 14
LS-S	647 ± 34	1,15 ± 0,13	3,92	89,8 ± 5,0	--
LS-S _{HT}	663 ± 12	1,39 ± 0,04	---	97,0 ± 6,2	168,4 ± 12
LM	601 ± 44	1,02 ± 0,32	2,95	82,2 ± 0,3	NA
LD	605 ± 28	2,02 ± 0,20	---	103 ± 0,8	233 ± 12

Diversos trabalhos [16-18] analisaram a dureza e a tenacidade à fratura dessas vitrocerâmicas, e independente da técnica de caracterização utilizada, os resultados são relativamente próximos aos encontrados neste trabalho, com dureza entre 580 e 680 HV e

tenacidade à fratura de 1,0 a 2,5 MPam^{1/2}. Os valores de dureza Vickers apresentados na Tabela II indicam que não houve diferenças significativas entre os diferentes materiais, o que é coerente com as similaridades das composições químicas (Tabela I), mesmo sem definir com precisão a composição de cada produto. Além disso, a constituição de cada material, antes e após o tratamento térmico, não contribuiu para maior variação na microdureza.

Por sua vez, a tenacidade à fratura mostra um ganho com os tratamentos térmicos, em todas as vitrocerâmicas estudadas. Os maiores aumentos ocorreram para as amostras LS-E_{HT} e LD, sendo aproximadamente de 25 e 100%, respectivamente. Isso é devido, principalmente, à maioria dos grãos de Li₂Si₂O₅ alongados como agentes de endurecimento, além da redução considerável da fase amorfa (aproximadamente 40%) visivelmente de comportamento frágil.

O índice de fragilidade (B) é um importante parâmetro preliminar para estimar a usinabilidade da vitrocerâmica. No entanto, a medição quantitativa é complexa, dependendo de vários critérios como: desgaste da ferramenta de corte, rugosidade da superfície e carga de corte. Estudos anteriores [19-20] indicaram que, para uma usinabilidade adequada de uma vitrocerâmica, o índice de fragilidade do material deve ser inferior a 4,3 μm^{-1/2}. No presente estudo, o índice de fragilidade das vitrocerâmicas está entre 2,95 (LM) e 3,92 (LS-S), sem diferenças estatísticas significativas entre os materiais. Assim, apesar da enorme diferença na quantidade de fase amorfa entre os materiais, considera-se que ambas as vitrocerâmicas apresentam comportamento mecânico aceitável para a usinabilidade. É importante ressaltar que este é um resultado preliminar, exigindo testes específicos de usinabilidade para verificação.

O aumento do módulo de Young (E) indica o efeito da cristalização nesta propriedade elástica. Como se pode observar, a redução da fase amorfa e, conseqüentemente, a redução da desordem atômica da vitrocerâmica permite um considerável E crescente nestes materiais. As vitrocerâmicas LS-E_{HT} e LD apresentaram os maiores valores, o que é condizente com a alta fração cristalina presente nestes materiais. Os resultados da resistência à flexão corroboram com os de tenacidade à fratura e módulo elástico, demonstrando a maior resistência do material desenvolvido neste estudo e que é compatível ao material comercial LS-E [17,21]. Essas características justificam-se principalmente pela microestrutura destes vitrocerâmicos, formado por grãos de Li₂Si₂O₅ alongados com capacidade de ativação do mecanismo de endurecimento de deflexão de trinca.

A Figura 4 mostra o resultado de viabilidade celular da amostra LD. Em termos de avaliação preliminar da biocompatibilidade, o material mostrou-se não citotóxico, mantendo viáveis quase que a totalidade das células que entraram em contato com seu extrato, mesmo

para altas concentrações. Esse comportamento é similar ao do controle negativo, não apresentando diferenças significativas.

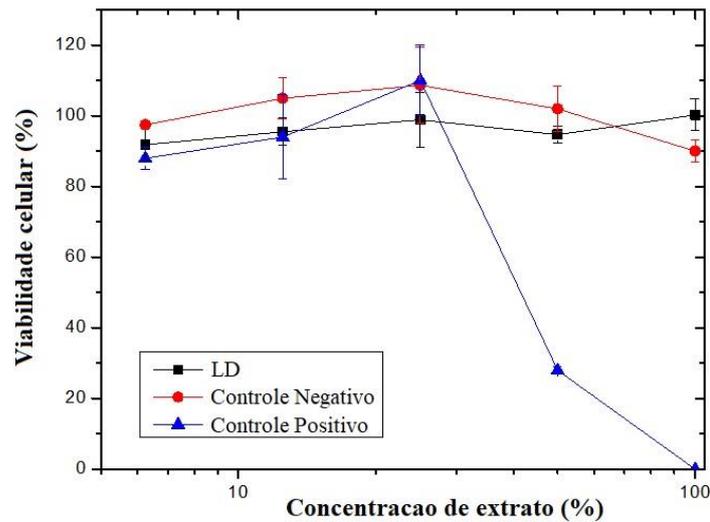


Figura 4. Resultado do teste de citotoxicidade pela metodologia de absorção de corante vermelho neutro.

CONCLUSÕES

Nesse trabalho, um vidro de estequiometria 70% SiO₂-14% LiO₂-7,5% K₂O-2,0% CaO-4,5% P₂O₅-1,0% SrO-0,5% ZnO foi desenvolvido e caracterizado quanto à influência da cristalização da fase dissilicato de lítio na microestrutura, propriedades mecânicas e citotoxicidade. Comparativamente aos vitrocerâmicos dentários comerciais Celtra™ Duo (LS-C), E-Max CAD® (LS-E) e Suprinity® PC (LS-S), as amostras de LD demonstraram boa resistência mecânica e citocompatibilidade, com grande potencial para aplicação na área de restauração dentária.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPERJ (processo E26-202.997/2017) e ao CNPq (processos 311119/2017-4 e 430057/2016-4) pelo apoio financeiro. Os autores agradecem também à Central Experimental Multiusuário UFABC, Laboratório de Biomateriais e Dispositivos Biomédicos da UFABC e Laboratório de Materiais Vítreos – LaMav/UFSCar pelo suporte técnico prestado.

REFERÊNCIAS

- [1] Montazerian M, Zanotto ED. J. Biomed. Mater. Res. Part A 105A (2017) 619–639.
- [2] Holand W. Beall GH. Glass-Ceramic Technology. New York: Wiley-Blackwell, Inc, 2002.
- [3] Sadowsky SJ. J Prosthet Dent. 96(6) (2006) 433-442.
- [4] Ali AAB, Kang K, Finkelman MD, Zandparsa R, Hirayama H. J. Prosthodont. 23 (2014) 213-220.

- [5] Apel E, Van 't Hoen C, Rheinberger V, Holland W. *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 1571–1577.
- [6] Elsaka SE, Elnaghy AM. *Dent. Mater.* 32 (2016) 908-914.
- [7] Chavali R, Nejat AH, Lawson NC. *J. Prosthet. Dent.* 108 (2017) 194-199.
- [8] Kruge S, Deubener J, Ritzberger C, Holand W. *Int. J. Applied Glass Sci.* 4 [1] (2013) 9–19.
- [9] Wen G, Zheng X, Song L. *Acta Mater.* 55 (2007) 3583–3591.
- [10] Gaddam A, Fernandes H R, Pascual M J, Ferreira JMF. *J. Am. Ceram. Soc.* 99[3](2016)833–840.
- [11] Sehgal J, Nakao Y, Takahashi H, Ito S. *J. Mater. Sci. Letters* 14 (1995) 167–9.
- [12] Daguano JKMF, Strecker K, Ziemath EC, Rogero SO, Fernandes MHV, Santos C. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 14 (2012) 78–88.
- [13] Daguano JKMB, Milesi MTB, Rodas ACD, Weber AF, Sarkis JES, Hortellani MA, Zanotto ED. *Mater. Sci. Eng. C* 94 (2019) 117–125.
- [14] Zhang P, Li X, Yang J, Xu S. *J. Non-Cryst. Solids* 392-393 (2014) 26-30.
- [15] Soares RS, Monteiro RCC, Lima MMRA, Silva RJC. *Ceram. Int.* 41 (2015) 317-324.
- [16] Yuana K, Wang F, Gao J, Sun X, Deng Z, Wang H, Chen J. *J. Non-Cryst. Solids* 362(2013)7-13.
- [17] Elsaka SE, Elnaghy AM. *Dent. Mater.* 32 (2016) 908-914.
- [18] Goharian P, Nemati A, Shabaniyan M, Afshar A. *J. Non-Cryst. Solids* 356 (2010) 208–214.
- [19] Boccaccini AR. *J. Mater. Sci. Letters* 15 (1996) 1119–1121.
- [20] Baik DS, No KS, Chun JS, Yoon YJ, Cho HY. *J. Mater. Sci.* 30 (1995) 1801-1806.
- [21] Holand W, Apel E, Ch. van 't Hoen, Rheinberger V. *J. Non-Cryst. Solids* 352 (2006) 4041–4050.