

Filipe Samuel Silva

Minho University, Guimaraes, Portugal

Filipe è docente presso l'Università di Minho, in Portogallo, ha conseguito un Dottorato di ricerca (Ph.D.) e un Master of Science (M.Sc.) in Meccanica dei materiali nella stessa università. Ha lavorato per varie aziende orafe e ha pubblicato per giornali e conferenze.

High-tech ceramics (HTC) are becoming common in jewelry pieces. It comes from their exceptional properties that are noble in terms of mechanical properties, corrosion, aesthetical, among others. Although these materials are considered to be difficult to deal with, mainly processing, sintering, machining, polishing, etc, there are some steps that may allow it to be used by a common jeweller in it's bench. This paper will present the steps that are common in the processing of high-tech ceramics manily, ZrO₂ based ceramics. Synthesis, mixing, coloring, pré-sintering, machining using computer numerical control (CNC) millers and/or manual machining (files, drills, etc.), final sintering and polishing. The importance of some parameters that are relevant on processing of these materials will be presented. It will present the main challenges and provide information about how to deal with the difficulties to process such materials. Examples of final components will be shown. A few considerations on design of jewelry components that contain high tech ceramics along with gold will also be presented.

“Ceramica high-tech nella manifattura di gioielli e le applicazioni”

B. Henriques^{1,2}, P. Pinto², F.S. Silva²

¹Federal University of Santa Catarina, Campus Blumenau, Blumenau/SC, Brazil

²MEMS-UMinho, University of Minho, Campus de Azurém, Azurém, Portugal

1. INTRODUZIONE

Nel corso degli ultimi anni, abbiamo osservato una tendenza a integrare materiali nuovi e insoliti nella manifattura di gioielli. Il legno e la ceramica sono due buoni esempi di quanto appena affermato. L'utilizzo di ceramica a elevata resistenza ha avuto inizio alcuni anni fa nell'industria degli orologi, con Rado® che si è imposto come il miglior esempio di differenziazione per tipo di materiali usati per realizzare i loro orologi. A tal fine sono stati usati dei materiali come l'ossido di zirconio, l'ossido di titanio, il carburo di tungsteno, l'ossido di alluminio, il lantanio e il diamante nanocristallino. Con alcuni anni di ritardo, il settore dei gioielli si è svegliato grazie a questa nuova tendenza e ha cominciato a trarre vantaggio dalla cosiddetta ceramica high-tech. In realtà, presentano delle caratteristiche tali da renderli interessanti per la produzione di gioielli, come ad esempio: elevata resistenza e tenacità alla rottura, elevata durezza e resistenza all'usura; buona resistenza chimica; non si ossidano; i materiali possono essere colorati e il colore non sbiadisce. L'estremo calore applicato nel processo di manifattura è forse la maggiore limitazione di questi materiali. A oggi, è possibile trovare gioielli che integrano dei componenti di ceramica high-tech di Bulgari®, Chanel®, Baraka®, solo per citarne alcuni. Tra la ceramica usata nella produzione di gioielli, l'ossido di zirconio (zirconia) è probabilmente il più utilizzato fino a oggi. Ispirandosi alla tecnologia utilizzata per le protesi dentarie, i fornitori di prodotti come Zirkozahn hanno messo a disposizione questa tecnologia per produrre articoli di zirconia colorati da sistemi CAD/CAM (Figura 1) a partire da pezzi grezzi di zirconia colorati lavorabili.

Questo lavoro sarà dedicato alla produzione di gioielli a partire dalla zirconia usando le tecniche di intaglio tradizionali o i sistemi computerizzati (CNC). Prima di tutto, viene condotta una caratterizzazione completa del materiale in termini di fasi, proprietà meccaniche, tenacità, invecchiamento e colorazione.

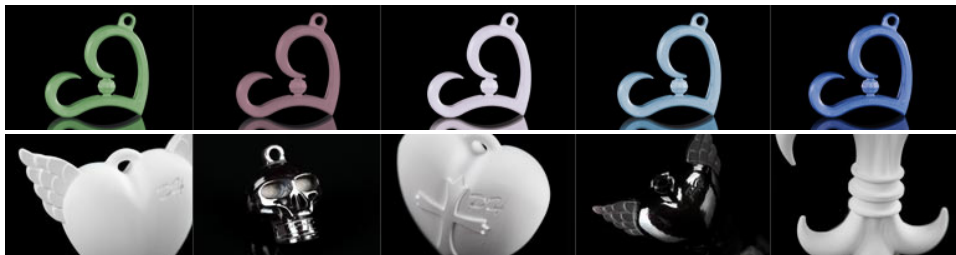


Figura 1 - Lavorato con il sistema CAD/CAM 5-TEC da Zirkozahn.



Figura 2 - Zirconia precolorata per la produzione di gioielli (ad es. anelli, ciondoli) e altri lavori creativi. Il colore finale è osservabile solo dopo la sinterizzazione. <http://www.zirkozahn.com/pt/produtos/materiais-fresaveis/zirconia-creative>.

2. FASI DELLA ZIRCONIA

La Zirconia è una ceramica polimorfica con una struttura cristallina diversa a diverse temperature, ma che mantiene la stessa composizione chimica. La Zirconia si trova in tre forme cristalline: monolitica, tetragonale e cubica, come nella Figura 3. Da questo diagramma di fase possiamo vedere che la zirconia pura è stabile in fase monoclinica a temperatura ambiente. A 1173°C subisce una trasformazione da monoclinica a tetragonale e poi cubica a 2370°C. Al di sopra di 2690°C la zirconia si liquefa [1].

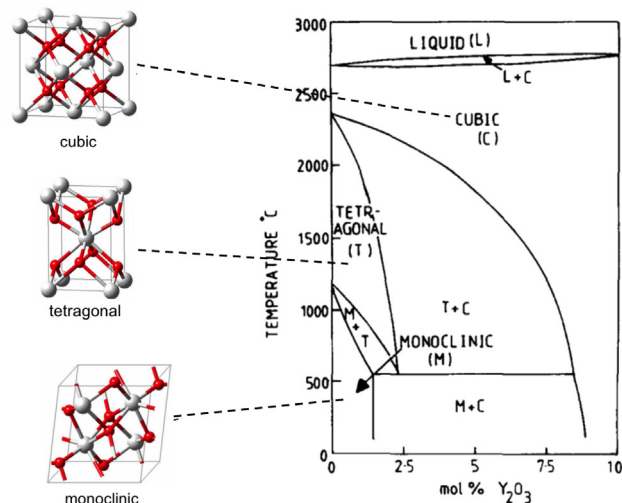


Figura 3 - Diagramma di fase del sistema ittrio della zirconia.

Queste trasformazioni sono reversibili dopo il raffreddamento con la trasformazione da tetragonale a monoclina (t-m) esercitando delle sollecitazioni di compressione sul materiale a causa dell'espansione del volume del 4-5% che si verifica con la trasformazione. Come sopra affermato, la stabilizzazione della fase tetragonale è realizzata quando sono richieste delle buone proprietà meccaniche.

La zirconia è più comunemente vista nella gioielleria sotto forma di zirconia cubica, che è la forma cristallina del diossido di zirconio (ZrO_2). Questa forma di zirconia assomiglia visivamente al diamante, e quindi è stato un concorrente valido per i diamanti solo per il suo basso costo e la sua durabilità (Figura 4). Tuttavia, in questo articolo non parleremo della zirconia. Parleremo, invece, di ossido di zirconio tetragonale policristallino stabilizzato con ittrio (Y-TZP), che trova larga applicazione dalle ricostruzioni odontoiatriche, alle protesi al refrattario nelle turbine a gas e dei rivestimenti barriera termici nei motori a getto, ad esempio. Il settore dei gioielli si è presentato di recente come un nuovo campo di applicazione.



Figura 4 - Similitudine tra zirconia cubica (a sinistra) e diamante vero (a destra)
Fonte: <http://www.cubic-zirconia-jewelry.com/cubic-zirconia-jewelry>

3. STABILIZZAZIONE

È possibile stabilizzare completamente o parzialmente la zirconia nella sua forma tetragonale o cubica a temperatura ambiente legandola con altri ossidi cubici chiamati "stabilizzatori" (Figura 5). A tal fine si usano calce, magnesia, ceria, allumina o ittrio [2].

La zirconia è definita come parzialmente stabilizzata (PSZ) quando coesiste nel materiale una forma multifase: cubica come fase principale e precipitati di zirconia tetragonale o monoclina, come fase secondaria.

A oggi, le migliori proprietà sono presentate dalla zirconia stabilizzata con Y2O3 (ittrio), dove tutti i materiali sono costituiti con grani di zirconia trasformabile, ossia zirconia tetragonale policristallina (TZP). L'aggiunta del 2-3 mol% di ossido di ittrio (Y2O3) come agente di stabilizzazione si traduce in un materiale ceramico di zirconia a grana fine completamente tetragonale con il 100% di piccoli grani tetragonali metastabili (Y-TZP).

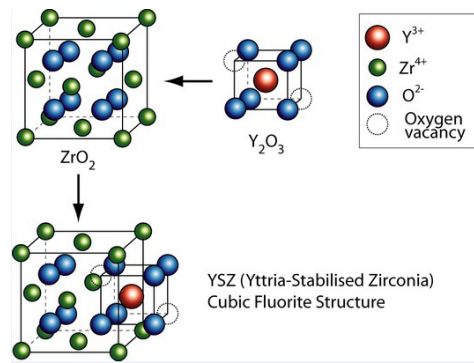


Figura 5 – Stabilizzazione del polimorfo cubico di zirconia (ZrO₂). Sostituzione di alcuni degli ioni Zr⁴⁺ nel lattice cristallino con ioni di Y³⁺. (Fonte: http://en.wikipedia.org/wiki/Yttria-stabilized_zirconia#cite_note-matweb-2)

4. MECCANISMO DI ROBUSTEZZA

La zirconia parzialmente stabilizzata presenta un meccanismo di robustezza che utilizza la trasformazione t-m per arrestare la propagazione delle crepe ed è, quindi, chiamata robustezza per trasformazione. Quando si produce una spaccatura nella zirconia, il campo delle sollecitazioni generato nella punta della spaccatura causa una trasformazione di fase locale dalla fase metastabile tetragonale alla fase monoclinica. Questa trasformazione è accompagnata da un aumento di volume dei cristalli, legati a quelli che li circondano, e un campo di sollecitazioni di compressione è generato nelle superfici della spaccatura vicino alla punta della spaccatura stessa cercando di chiudere la crepa, evitandone così la propagazione. Il meccanismo è illustrato schematicamente nella Figura 6.

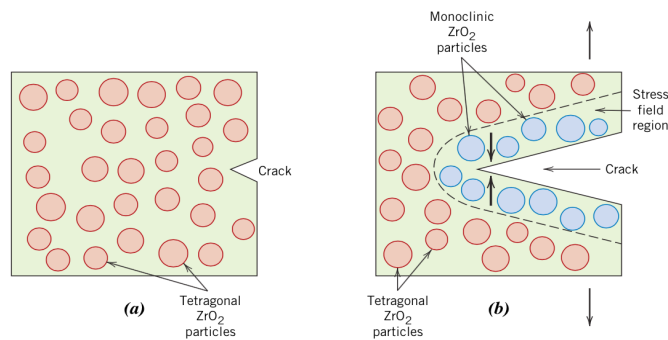


Figura 6 - Rappresentazione schematica della robustezza per trasformazione della zirconia. (a) Una crepa prima di scatenare il meccanismo di trasformazione della fase ZrO₂. (b) Arresto della spaccatura grazie alle sollecitazioni di compressione indotte dalla trasformazione t-m della zirconia. Fonte: (Callister, 2014) [3]

5. PROPRIETÀ MECCANICHE

Le proprietà meccaniche della zirconia rispetto alle altre ceramiche a elevata resistenza e all'acciaio inossidabile sono presentate nella Tabella 1. Possiamo vedere che le proprietà meccaniche della zirconia sono più alte di quelle delle altre ceramiche a elevata resistenza e simili a quelle dell'acciaio inossidabile. A causa del suo meccanismo di robustezza per trasformazione, presenta una resistenza alla frattura che è quasi due volte più alta di quella dell'ossido di alluminio e del carburo di silicio.

	Resistenza alla flessione (MPa)	Modulo d'elasticità (GPa)	Durezza Vickers (GPa)	Densità (g/cm ³)	Coefficiente di Poisson	Resistenza alla frattura (MPam ^{1/2})
Zirconia, 3 mol% Y2O3, sinterizzata	800 - 1500	205	11,7 9 mol% Y2O3	6,0	0,31	7,0 - 12,0
Diamante (naturale)	1050	700 - 1200	130	3,51	0,10-0,3	3,4
Ossido di alluminio	282-551	380	26,6	3,98	0,22	4,2 - 5,9
Carburo di silicio	230 - 825	207- 483	25,4	3,3	0,17	4,8 - 6,1
Lega inossidabile 17-7PH	1310	204	—	7,7	0,3	76

6. COLORAZIONE

La zirconia, in genere, è di colore bianco. Tuttavia, esistono dei metodi utilizzati per pigmentare la zirconia e ottenere diverse colorazioni [4-6]. Una è la tecnica di infiltrazione che macchia la struttura della zirconia con diversi ossidi di metalli. Tra questi ossidi possiamo trovare il CeO₂, FeO₂, ErO₃, BiO₂. Un altro metodo usato a tal fine è rappresentato dalle tecniche con miscelazione di polveri, che consistono nel miscelare ossidi di metalli con polveri di zirconia. In seguito il materiale è densamente sinterizzato. Si dice che entrambi i metodi raggiungano risultati simili, sebbene con alcune lievi differenze. Il metodo dell'infiltrazione produce una certa concentrazione di pigmento nella superficie esterna rispetto al volume mentre la tecnica della miscelazione produce un colore più omogeneo e stabile.

La zirconia nera può essere ottenuta, secondo il brevetto EP 0826645 A2 [7], con la dispersione di almeno uno dei seguenti gruppi di ossidi sulla zirconia parzialmente stabilizzata: MgO, TiO₂, HfO₂, Cr₂O₃, FeO, Co₃O₄, NiO, CO₂NiO₄, NiCrO₃, HfNiO₃, MgCr₂O₄ oppure CoCr₂O₄.

7. INVECCHIAMENTO

La zirconia subisce un processo spontaneo di lenta trasformazione dalla fase tetragonale metastabile alla fase monoclinica più stabile che si verifica nel tempo a basse temperature. Questo processo è accentuato in presenza di acqua, vapore o fluidi ed è chiamato invecchiamento. Si traduce in un deterioramento generale delle proprietà dei materiali, a partire dalla superficie con delle spaccature seguite da una perdita generale di forza su tutto il volume del materiale a medio e lungo termine [8]. La trasformazione si verifica con i processi di nucleazione e crescita. La fase della crescita dipende da diversi modelli di microstruttura, come: porosità, sollecitazioni residue e dimensioni delle particelle, ad esempio. [9]. Poiché i gioielli non sono in genere soggetti ad ambienti che promuovono questo fenomeno, questo deterioramento non è atteso a un livello tale da poter compromettere l'integrità del gioiello.

8. PROCESSO DI MANIFATTURA DI GIOIELLI DI ZIRCONIA

Dalle polveri ai prodotti finali, sono necessarie alcune fasi. La Figura 7 mostra schematicamente le fasi necessarie per produrre un oggetto di zirconia, in particolare la compattazione della polvere, la lavorazione, la sinterizzazione e la finitura. Queste fasi saranno brevemente presentate in questo articolo.

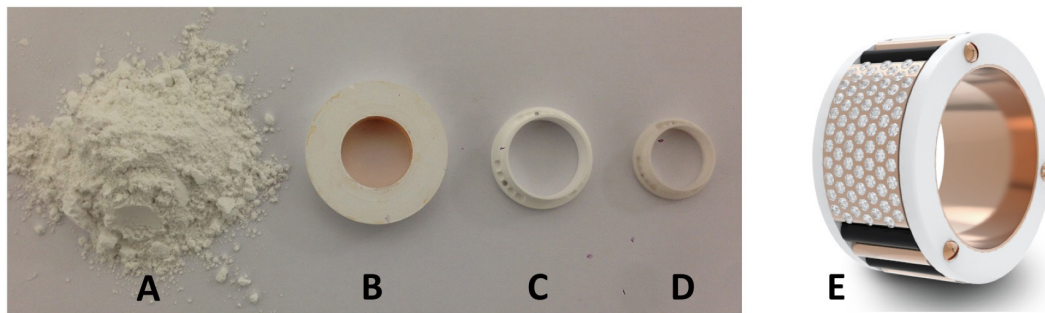


Figura 7 - Diverse fasi della produzione di un oggetto di zirconia: A) polvere di zirconia; B) pezzo greggio di polvere compattata di zirconia; C) componente lavorato non sinterizzato; D) componente di zirconia sinterizzato; E) componente di zirconia assemblato in un gioiello finale di zirconia, oro giallo e diamanti.

8.1 COMPATTAZIONE DELLA POLVERE

La pressione idraulica uniassiale è la tecnologia di sagomatura più comune per i prodotti di ceramica [10]. Tuttavia, quando si tratta di tecnologie manifatturiere per nuovi prodotti di ceramica avanzati con requisiti di alta qualità, nella maggior parte dei casi questa tecnologia viene considerata solo come una seconda scelta. Altre tecnologie come la pressione isostatica sembrano fornire prodotti di qualità migliore, anche se è più costosa, con capacità produttive molto più basse o sono limitate per altri fattori. Questa sezione descrive le procedure per sagomare i prodotti di ceramica avanzata usando le presse idrauliche uniassiali. Forniamo qui di seguito alcuni esempi applicativi.

I vantaggi principali della pressione idraulica uniassiale sono rappresentati dalla possibilità di pressione “a secco” con costi di investimento moderati. Dall’altro lato, i fattori di limitazione riportati per la pressione idraulica uniassiale della ceramica avanzata sono: sono possibili solo geometrie semplici; è possibile esercitare la pressione solo su dimensioni limitate di modelli; variazioni paragonabilmente alte nella densità non sinterizzata; soprattutto dall’alto al basso (sono riportate variazioni del 3...10 %); precisione dimensionale limitata, ad es. variazioni nello spessore pari a $\pm 10\%$.

In genere, per i prodotti di ceramica high-tech, molto spesso la pressione idraulica uniassiale non è affatto discussa come una reale alternativa per la sagomatura rispetto alla pressione isostatica (a freddo e a caldo) [10]. Tuttavia, è possibile utilizzare la tecnologia della pressione idraulica, superando le suddette limitazioni. Di conseguenza, vengono presentati alcuni aspetti importanti della tecnologia e alcuni dati caratteristici dei campioni ottenuti usando questa tecnologia. Per poter ottenere una qualità ottimale, si raccomandano le seguenti procedure:

- Approvvigionamento di polveri allo stampo (lo stampo dovrebbe avere delle condotte di evacuazione dell’aria per la deaerazione);
- Distribuzione delle polveri in un modo quasi uniforme;
- Pressione delle polveri con una curva della pressione in leggero aumento (circa 100 MPa al minuto) fino a un massimo di circa 200-300 MPa (quando non si usa il vuoto, bisognerebbe usare le corse di deaerazione);
- Tempo di applicazione della pressione (2 minuti);
- Curva di diminuzione della pressione;
- Eiezione.

Tra i parametri precedenti, uno dovrebbe essere evidenziato, ossia l’uso del vuoto. Il vuoto svolge un ruolo importante. La pressione di polveri o materiali granulati a secco, umido o semi-umido spesso comporta delle disomogeneità nella microstruttura, una distribuzione della densità non uniforme e/o la formazione di strati, anche quando si applicano le corse di deaerazione. Questi effetti sono provocati soprattutto dall’aria intrappolata, a causa di un rilascio insufficiente dell’aria prima e durante la compattazione. Una soluzione consolidata per questo problema è la tecnologia della pressione con il vuoto, dove l’aria all’interno del materiale viene rimossa a un certo livello (selezionabile) prima che abbia inizio la compattazione. I vantaggi che derivano dalla tecnologia del vuoto sono l’evitamento della laminazione, una maggiore densità del prodotto non sinterizzato e una distribuzione uniforme della densità del prodotto (Figura 8).

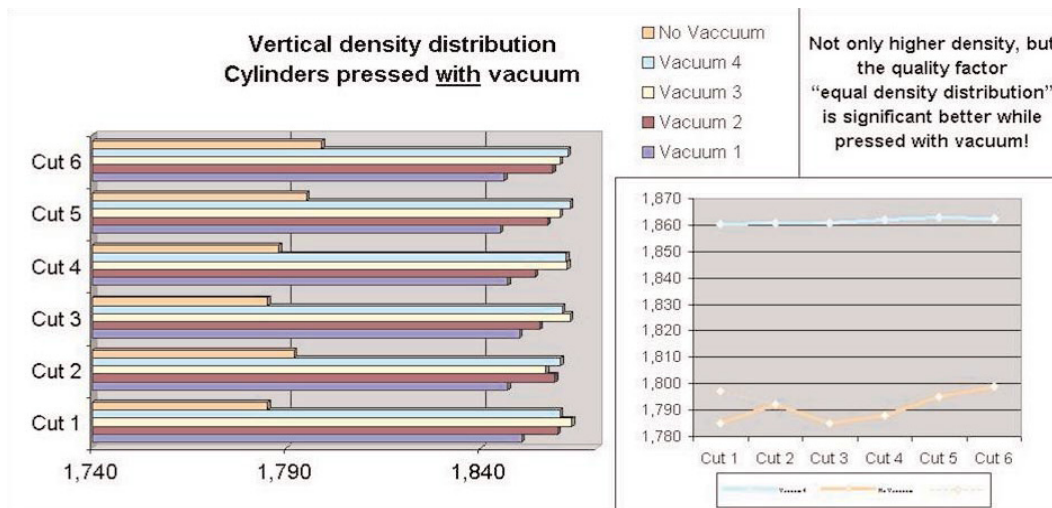


Figura 8 - Confronto della distribuzione della densità in oggetti di zirconia su cui è stata applicata la pressione con e senza vuoto [10].

Diversi materiali e dimensioni di prodotto possono essere ottenuti solo con la tecnologia del vuoto, mentre la tecnologia di pressione convenzionale, anche con diverse corse di deaerazione, porta alla distruzione del corpo pressato dopo il rilascio della pressione (Figura 9).



Figura 9 - Campione di Al₂O₃ pressato senza (sinistra) e con (destra) applicazione del vuoto (Kaiser, 2007) [10]

La tecnologia del vuoto è consigliata soprattutto per: granulati con un alto fattore di densificazione (ad es. miscele con una bassa densità prima della pressione e/o che raggiungono un'elevata densità quando non sono sinterizzate (bassa porosità residua) dopo la pressione; granulati estremamente fini, ad es. materiale essiccato per nebulizzazione molto fine per ceramica tecnica; polveri non granulate altamente disperse che per la tecnologia di pressione convenzionale dovrebbero essere granulate; geometrie di prodotti con un largo volume o con elevati coefficienti di aspetto (piastre sottili, barre, ecc.), dove l'aria deve muoversi lungo una certa distanza fino al divario tra lo stampo e la forma; miscele con una maggiore plasticità, che sono pressati con un contenuto più alto di acqua o altri leganti liquidi.

Una volta raggiunto il risultato compatto non sinterizzato, la fase successiva è la pre-sinterizzazione o lavorazione diretta. La lavorazione diretta è indesiderabile perché la polvere compatta non sinterizzata, sebbene presenti una certa resistenza meccanica, non può avere una resistenza sufficiente e delle crepe potrebbero comparire, anche solo durante la sinterizzazione finale e i bordi affilati potrebbero anche rompersi durante la lavorazione. La polvere compatta non sinterizzata potrebbe anche essere direttamente sinterizzata e poi lavorata (lavorazione pesante). Tuttavia per l'utilizzo con i gioielli si suggerisce l'utilizzo della lavorazione leggera, dopo una fase di pre-sinterizzazione. Se correttamente gestita, anche con le presse manuali, la riproducibilità della densità del prodotto non sinterizzato presenta delle deviazioni standard minime inferiori all'1-2% [11]. La superficie è molto liscia anche quando non è sinterizzata. Dopo la cottura, si ottiene una qualità della superficie simile con una rugosità della superficie in genere inferiore a Ra di < 1 μm.

8.2. PRE-SINTERIZZAZIONE

I campioni pressati sono poi pre-sinterizzati, ad esempio, in un forno elettrico, ad aria, a fasi di 900-1100°C per 1-2 ore. A volte, si consiglia una fase di deceraggio a circa 500°C per 3 ore. I cicli possono cambiare da materiale a materiale, ma in genere sono auspicabili delle rampe di riscaldamento e raffreddamento da 60 a 100°C/ora. La contrazione dei blocchi dallo 0,5 al 2% è sufficiente per ottenere buone proprietà meccaniche per una buona lavorazione.

Esempi dell'importanza di alcune variabili in polveri Y-TZP granulate, contenenti il 5,2 wt% di Y₂O₃, lo 0,25 wt% di Al₂O₃ e il 3 wt% di legante, e dimensioni cristalline di 37 nm (TZ-3YSB-E, Tosoh) sono presentati nella Figura 10 [12].

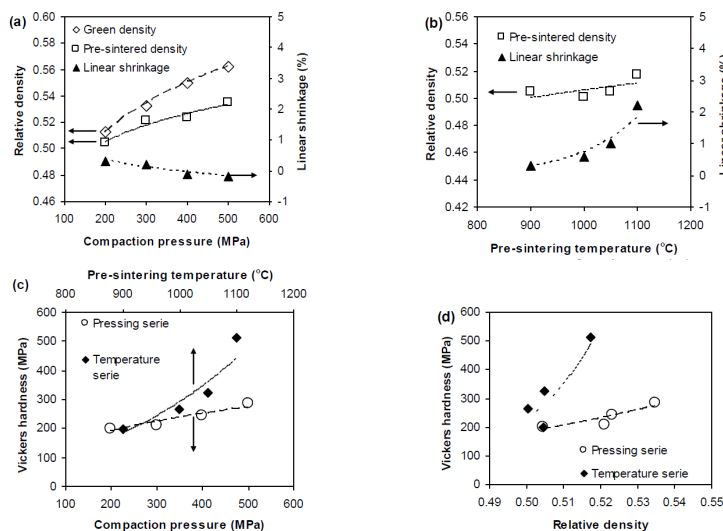


Figura 10 - Risultati della densità relativa, contrazione lineare e durezza Vickers di campioni pre-sinterizzati preparati con polvere (TZ-3YSB-E). In (a,c,d), per le pressioni, la temperatura di pre-sinterizzazione è stata di 900°C; in (b,c,d), per la temperatura, la pressione di compattazione è stata di 200 MPa. [12]

Come atteso, i valori di densità relativa e durezza sono aumentati con l'aumento della pressione di compattazione e la temperatura di pre-sinterizzazione (Figura 10). Lo stesso trend è stato osservato per la resistenza alla flessione biassiale [12]. La contrazione lineare non ha risentito della pressione di compattazione (Figura 10a), ma è aumentata con l'aumento della temperatura di pre-sinterizzazione (Figura 10b). Sono state osservate due correlazioni distinte per la durezza come una funzione della densità relativa di campioni pre-sinterizzati, a seconda del parametro considerato, la pressione di compattazione o la temperatura di pre-sinterizzazione (Figura 10d). Di conseguenza, è possibile preparare dei blocchi pre-sinterizzati con una densità fissa pre-sinterizzata e diverse proprietà meccaniche, regolando la pressione di compattazione e la temperatura di pre-sinterizzazione. Una volta pre-sinterizzati i blocchi, questi possono essere lavorati.

8.3. LAVORAZIONE

I pezzi grezzi pre-sinterizzati sono strutture porose. La loro lavorazione è facile e può essere eseguita manualmente con i comuni attrezzi di gioiellieri o con attrezzature a CNC. La lavorazione delicata di blocchi di ceramica di zirconia parzialmente sinterizzata con la tecnologia CAD/CAM, per produrre protesi dentarie è stata proposta nel 2001 [13] e da allora è usata per diverse applicazioni, compresi i gioielli. Il design deve compensare la contrazione del volume che si verificherà successivamente durante la sinterizzazione dei pezzi di zirconia. La contrazione può cambiare a seconda delle condizioni di pre-sinterizzazione ma sarà intorno al 25%. I blocchi parzialmente sinterizzati sono facili da fresare, il che porta a notevoli risparmi di tempo e usura degli attrezzi. La durata degli attrezzi dipende anche dai parametri di pre-sinterizzazione e bisogna arrivare a un compromesso. Una temperatura di pre-sinterizzazione più alta o le fasi temporali aumentano la resistenza meccanica, ma diminuiscono la vita degli attrezzi e causano una lavorazione più difficile.

8.4. SINTERIZZAZIONE FINALE E FINITURA

La sinterizzazione finale si realizza in un forno elettrico, ad aria, a temperature di sinterizzazione che vanno da 1350°C a 1550°C e dura dalle 2 alle 6 ore, a seconda del materiale e del colore. Come indicazione, possono essere utilizzati diversi cicli di sinterizzazione, a seconda del colore: Zirconia bianca: 100 °C/ min fino a 1450 °C per 2 ore; Zirconia nera: 100 °C/ min fino a 1400 °C per 2 ore; Zirconia bianca: zirconia (con allumina): 100 °C/ min fino a 1450 °C per 2 ore. Tuttavia, ogni materiale ha le proprie condizioni specifiche.

È interessante il fatto che la stabilità e, quindi, le proprietà meccaniche del 3Y-TZP dipendono notevolmente dalle dimensioni della grana [13]. Oltre una dimensione critica di grana, il 3Y-TZP è meno stabile e più sensibile alla trasformazione spontanea mentre le grane più piccole sono associate a un tasso di trasformazione più basso. Le dimensioni della grana sono stabilite dalle condizioni di sinterizzazione e in particolare dalla temperatura e dalla durata della sinterizzazione. Come illustrato nella Figura 11, temperature più alte e durate più prolungate portano a una grana più larga.

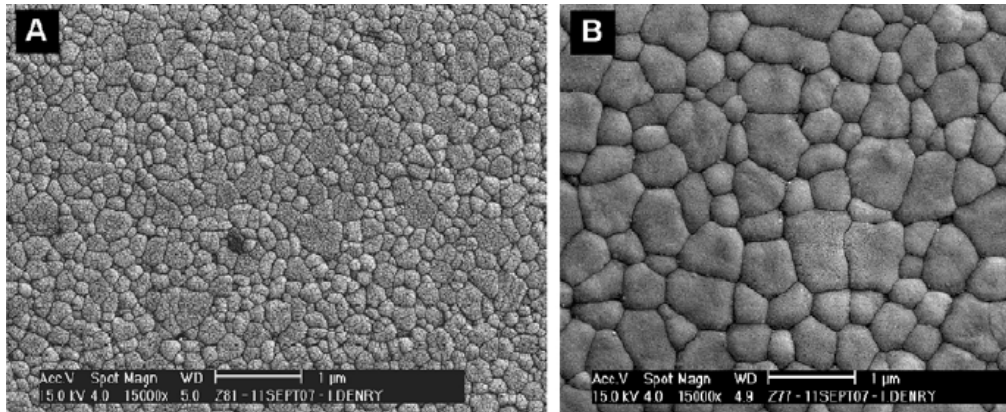


Figura 11 - ceramica 3Y-TZP sinterizzata a (a) 1300 °C per 2 ore e (b) 1500 °C per 2 ore.

Quindi, oltre all'esigenza di un forno ad alte temperature, non sono necessari altri requisiti per la sinterizzazione di queste ceramiche high-tech.

Sebbene la finitura della superficie sinterizzata potrebbe essere quasi lucidata, alcune operazioni di finitura potrebbero essere necessarie, a seconda dei precedenti parametri usati nelle fasi di produzione come la lavorazione, le dimensioni delle polveri utilizzate e altro. La lucidatura dei pezzi sinterizzati può essere effettuata manualmente usando dischi di panno con sospensioni di diamante. Altre finiture superficiali possono essere applicate usando la sabbiatura, i trattamenti laser, ecc. È possibile realizzare prodotti finiti come quelli presentati in queste figure.



Figura 12 - Gioielli con componenti di zirconia incorporati. Per gentile concessione di Grador®.

NOTE

Nettleship I, Stevens R (1987), Tetragonal zirconia polycrystal (TZP)—A review, *International Journal of High Technology Ceramics*, 3(1): 1-32.

Manicone PF, Iommetti PR, Raffaelli L (2007), An overview of zirconia ceramics: Basic properties and clinical applications, *Journal of Dentistry*, 35(11): 819-826.

Callister WD Jr, Rethwisch DG, *Materials Science and Engineering – An Introduction*, Wiley, 9th edition, 2014, ISBN: 978-1-118-47770-0.

Kaya G (2013), Production and characterization of self-colored dental zirconia blocks, *Ceramics International*, 39 (1): 511-517.

Zhao J, Shen Z, Si W, Wang X (2013), Bi-colored zirconia as dental restoration ceramics, *Ceramics International*, 39(8): 9277-9283.

Wen N, Yi YF, Zhang WW, Deng B, Shao LQ, Dong LM, Tian JM. The Color of Fe₂O₃ and Bi₂O₃ Pigmented Dental Zirconia Ceramic, *Key Engineering Materials (Volumes 434 - 435), High-Performance Ceramics VI*, 582-585, 2010.

EP 0826645 A2 (1998), Matsuo Higuchi, Yasuyuki Kuwagaki, Harutoshi Ukegawa, Black zirconia sintered body and its preparation.

Volpato CAM, Garbelotto LGDA Fredel MC, Bondioli F, (2011), Application of Zirconia in Dentistry: Biological, Mechanical and Optical Considerations, *Advances in Ceramics - Electric and Magnetic Ceramics, Bioceramics, Ceramics and Environment*, Prof. Costas Sikalidis (Ed.), ISBN: 978-953-307-350-7, InTech, DOI: 10.5772/21630. Disponibile su: <http://www.intechopen.com/books/advances-in-ceramics-electric-and-magnetic-ceramics-bioceramics-ceramics-and-environment/application-of-zirconia-in-dentistry-biological-mechanical-and-optical-considerations>

Chevalier J (2006). What future for zirconia as a biomaterial? *Biomaterials*, 27(4): 535-543.

Kaiser A, (2007), LAEIS GmbH (kaiser@laeisgmbh.com), Hydraulic Pressing of Advanced Ceramics, cfi/Ber. DKG 84, No. 6

Filser FT, (2001), Direct Ceramic Machining of Ceramic Dental Restorations, PhD thesis, Swiss Federal Institute of Technology, Zurich.

Sasahara RMC, Yoshimura HN, Fredericci C, Calasans A, Cesar PF, Molisani AL, (2008) Development of Y-TZP Pre-Sintered Blocks for CAD-CAM Machining of Dental Prostheses, *Materials Science Forum*, 591-593: 712-716

Denry I, Holloway JA (2010). Ceramics for Dental Applications: A Review, *Materials*, 3:351-368