

Analisi fisico-chimica della nuova vetro-ceramica sintetica ibrida ceraMotion

Dr F. Lelièvre

Utilizzate dall'inizio degli anni '60 per la fabbricazione di protesi dentarie, le ceramiche hanno continuato a svilupparsi sfruttando l'evoluzione generale delle ceramiche tecniche nonché le specifiche ricerche effettuate nel settore odontoiatrico. Nell'ambito di questa famiglia di materiali, le vetro-ceramiche oggi sono diventate prodotti essenziali del settore dentale. Occorre tuttavia prestare la massima attenzione poiché tutte queste ceramiche non presentano proprietà equivalenti. La scelta di una ceramica dentale costituisce quindi un aspetto fondamentale per il successo protesico e clinico della terapia riabilitante.

Di fronte alla crescente offerta di ceramiche estetiche solo un'analisi rigorosa delle proprietà fisiche e chimiche dei materiali secondo un approccio scientifico basato su criteri misurabili permette di classificare oggettivamente il comportamento intrinseco delle differenti vetro-ceramiche sia sul piano meccanico che estetico-clinico.

Una vetro-ceramica sintetica ibrida

La nuova generazione di ceramiche ibride riunisce in un solo tipo di materiale le ultime innovazioni in materia di ricerca e di sviluppo.

Le recenti analisi effettuate nell'ambito di programmi multidisciplinari hanno coinvolto specialisti di chimica organica ed inorganica, nonché dentisti e odontotecnici permettendo di arrivare a questo concetto innovativo di ceramica ibrida. Questo concetto è caratterizzato da una vasta gamma di polveri che utilizzano gli stessi componenti di base per la stratificazione e per la pressatura. Ciò si traduce concretamente nel momento della progettazione in:

- una scelta di materie prime sintetiche estremamente pure;
- un doppio trattamento termico comprendente una fase di stabilizzazione delle proprietà fisico-chimiche del materiale ed una fase di stabilizzazione delle proprietà ottiche per la termopigmentazione;
- una scelta della temperatura di cottura intermedia fra bassa e ad alta fusione;
- una ricerca del mimetismo cromatico con i denti naturali basata su riferimenti attuali;
- una scelta di compatibilità con un'ampia gamma di metalli.

Lo studio che segue analizza le proprietà fisico-chimiche della vetro-ceramica ibrida ceraMotion Me utilizzabile con stratificazione convenzionale su metalli preziosi e non preziosi o da pressare.

La ceraMotion è composta da vetro-ceramica parzialmente cristallizzata sottoforma di silicato di alluminio e di potassio. Si tratta prevalentemente di leucite distribuita in modo ottimale nella microstruttura del materiale.

La sua composizione è strettamente controllata dalla scelta di materie prime sintetiche estremamente pure. Si evita così l'incostante qualità talvolta osservata nelle ceramiche feldspatiche dipendente dalla natura dei giacimenti di feldspato. I rapporti tra fase vetrosa e fase cristallina sono stati rigorosamente definiti in modo da ottimizzare le proprietà meccaniche ed ottiche.

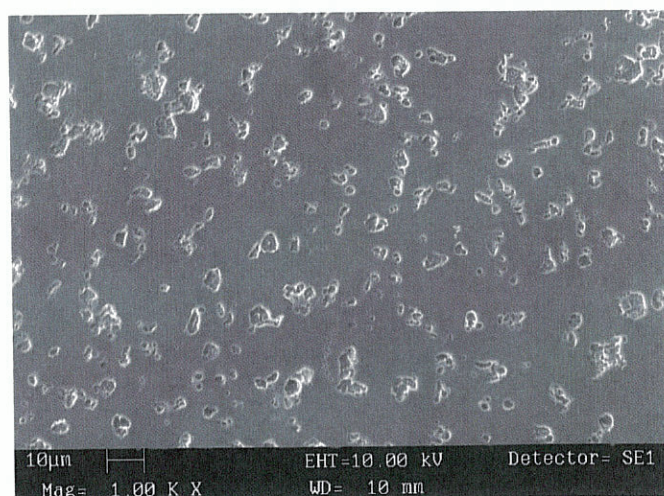


Fig. 1 Micrografia della ceraMotion Me.

La sua composizione è strettamente controllata dalla scelta di materie prime sintetiche estremamente pure. Si evita così l'incostante qualità talvolta osservata nelle ceramiche feldspatiche dipendente dalla natura dei giacimenti di feldspato. I rapporti tra fase vetrosa e fase cristallina sono stati rigorosamente definiti in modo da ottimizzare le proprietà meccaniche ed ottiche.

Gli ossidi ceramici selezionati Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 , B_2O_3 , CaO , MgO , K_2O , Na_2O sono totalmente esenti da cadmio o da piombo nonché liberi da metalli pesanti potenzialmente nocivi. Per questo tipo di materiale generalmente si parla di vetro-ceramica sintetica ibrida (VSH).

Il processo di produzione comporta un punto di fusione degli ossidi a $1500^\circ C$, seguito da un raffreddamento violento in acqua (Fig. 2).

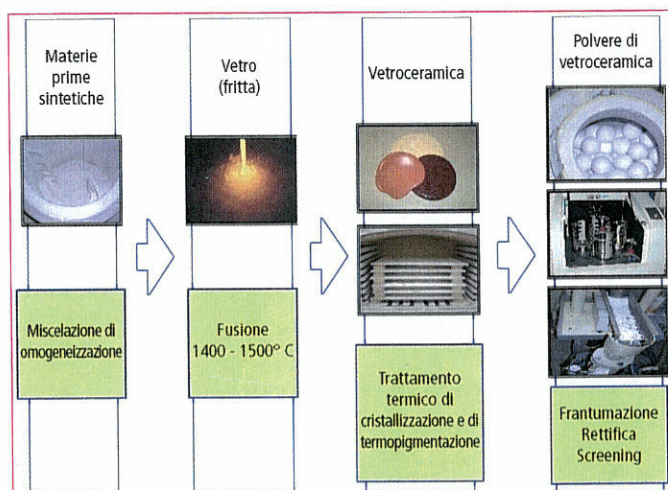


Fig. 2 Schema di produzione della ceraMotion Me.

In questa fase viene creata una frittura vetrosa che in seguito viene seccata e poi ritrattata termicamente a circa $1000^\circ C$ per circa dodici ore allo scopo di stabilizzarla. Questo trattamento permette, grazie ad un fenomeno di "nucleazione e crescita" dei cristalli all'interno della matrice, di sviluppare la formazione di leucite e raggiungere così una soglia di stabilità ottimale del materiale (Fig. 3).

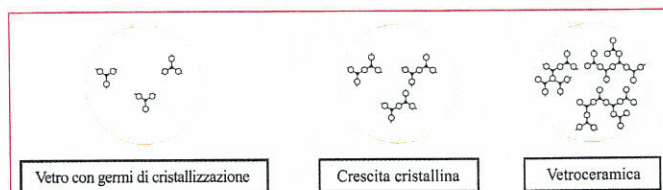


Fig. 3 Fenomeno di nucleazione e di crescita cristallina all'interno della matrice vetrosa.

Le temperature e le durate delle fasi di "nucleazione e crescita cristallina" non influiscono solamente sulla microstruttura della vetro-ceramica e quindi sul suo coefficiente di espansione, ma anche sulla struttura atomica delle fasi cristalline (disordine cationico, difetti cristallini).

Successivamente la vetro-ceramica ceraMotion subisce una prima macinazione dopodiché viene mescolata a dei coloranti per essere poi sottoposta ad un trattamento di termopigmentazione a circa $900^\circ C$ destinato ad uniformarla con i coloranti minerali.

Si ottengono quindi dei piatti di ceramica che successivamente vengono frantumati e macinati con differenti procedure (mulini a getto d'aria, frantumatore planetario o macinazione in vasi) a seconda dell'applicazione e della granulometria necessaria.

Questo metodo di fabbricazione molto particolare della vetro-ceramica sintetica ibrida sviluppato da Dentauro Ceramics prolunga la fase di elaborazione ma permette di controllare con sicurezza l'intero processo di fabbricazione e di stabilizzare le proprietà ottiche e meccaniche del materiale.

Densificazione ottimizzata prima della cottura

La fase di consolidamento con la cottura può essere tanto migliore quanto più intensa è la densificazione della ceramica cruda, tenuto conto delle reazioni fisico-chimiche della combinazione polvere-liquido. Per ottenere la massima densificazione della ceramica nella determinante fase di sinterizzazione, deve essere definita un'ottimale disposizione dei grani.

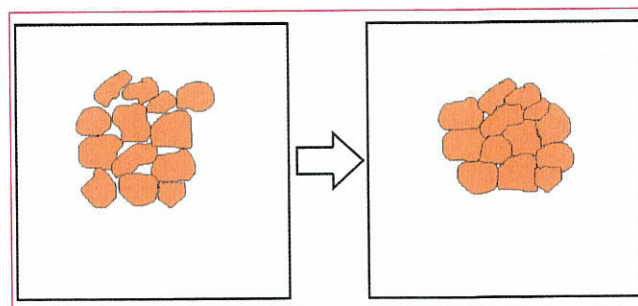


Fig. 4 Processo di densificazione prima della sinterizzazione: riorganizzazione granulare.

CERAMICA

La tenuta della ceramica cruda sulla struttura metallica o ceramica prima della cottura, è la risultante di differenti parametri: il tipo di polvere, la superficie specifica, la morfologia dei grani (dimensione e forma), le caratteristiche superficiali dei grani (ad esempio le cariche elettriche superficiali).

Le particelle di una sospensione colloidale dispongono, generalmente, di una carica elettrica che può essere negativa o positiva. La carica superficiale di una particella ne determina le caratteristiche, come ad esempio la stabilità della sospensione polvereliquido e quindi anche la sua tenuta sulla struttura prima della cottura (Fig. 5).

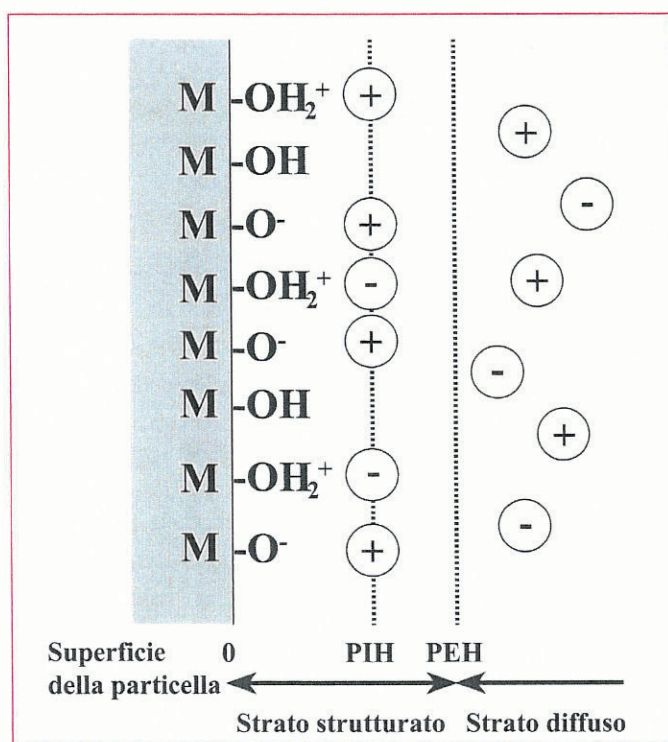


Fig. 5 Rappresentazione dell'interfaccia solido-fluida in sospensione acquosa.

Il potenziale zeta (o potenziale elettrocinetico) di una particella è la misura della carica totale che tale particella acquisisce in un determinato ambiente. L'entità del potenziale zeta rappresenta un'indicazione della forza repulsiva tra i grani e può servire a predire la stabilità della miscela polvereliquido e, quindi, la tenuta della ceramica modellata sulla struttura prima della cottura.

Il potenziale zeta della ceraMotion Me nel liquido (liquido di modellazione) di 700 mV rispetto al valore di 550 mV

presentato da una ceramica tradizionale (con il proprio liquido di modellazione), indica una migliore tenuta (e pertanto una migliore modellabilità) della ceramica prima della cottura.

La ripartizione granulometrica della polvere gioca, a sua volta, un ruolo molto importante in quanto non deve essere considerata solo la granulometria media ma la ripartizione granulometrica complessiva (Fig. 6).

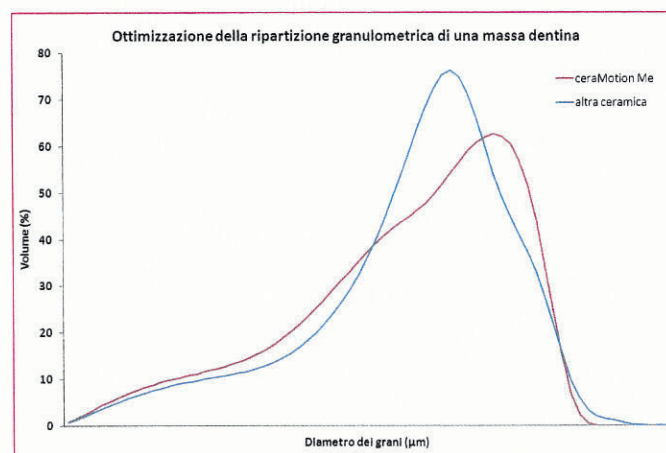


Fig. 6 Ripartizione granulometrica della ceraMotion Me raffrontata a una ceramica tradizionale.

L'ottimizzazione della dimensione delle particelle, della morfologia dei grani e delle proprietà superficiali della polvere ceraMotion, permette la migliore gestione delle forme della protesi prima della cottura grazie all'eccellente tenuta delle masse.



Fig. 7 Raffronto del comportamento di modellazione tra ceraMotion (a destra) e un'altra ceramica dentale.

Microstruttura particolarmente omogenea dopo la cottura

La qualità della microstruttura della vetro-ceramica è la risultante di svariati parametri:

- la composizione del vetro di partenza che deve essere chimicamente omogenea;
- il preciso controllo delle reazioni catalizzanti di nucleazione durante il processo di cristallizzazione che permette di passare dalla fase vetrosa a quella di vetro-ceramica;
- il controllo del fenomeno di densificazione durante la cottura della protesi.

Le polveri del sistema ceraMotion sono state concepite in modo da permettere il fenomeno di auto densificazione del materiale durante il processo di cottura finale (cottura di lucidatura). Tale fenomeno è caratterizzato da un movimento dei grani nella fase viscosa che produce una riduzione complessiva della porosità interna. La conseguenza diretta è un elevato grado di purezza della microstruttura (assenza di punti bianchi o micro bolle, vedi Fig. 8).

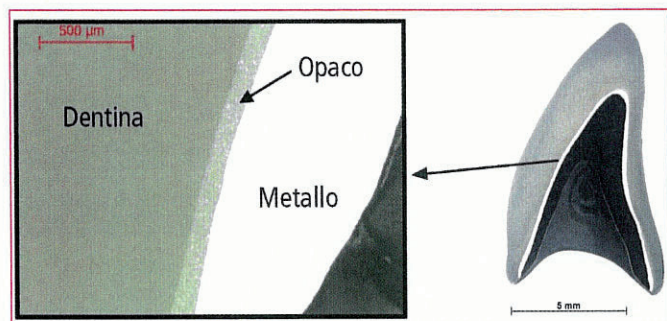


Fig. 8 La microstruttura della ceraMotion.

La superficie della protesi e la struttura interna della ceramica sono quindi più omogenee dando l'impressione di una maggiore densità del materiale.

La qualità della superficie determina, in parte, l'estetica e le informazioni sul tempo di invecchiamento. Infatti l'assenza di micro difetti superficiali limita l'adesione della placca batterica nel corso degli anni.

Il confronto tra la rugosità superficiale di ceraMotion con diversi materiali convenzionali presenti sul mercato, ha permesso di evidenziare la maggiore omogeneità presentata dalle superfici in ceraMotion (Fig. 9).

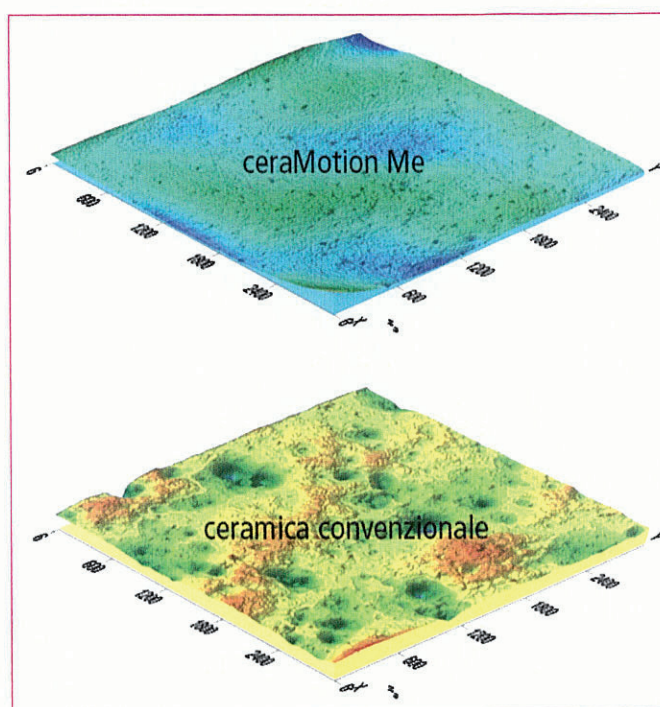


Fig. 9 Profilo tridimensionale della rugosità superficiale di ceraMotion rispetto a una ceramica tradizionale. Misurazioni ottenute mediante microscopia a scansione meccanica.

Una ceramica a media fusione

La scelta di una ceramica ibrida a media temperatura di fusione (870°C) soddisfa due requisiti: ridurre la durata dei cicli di cottura mantenendo al tempo stesso le qualità piropplastiche di una ceramica ad alta temperatura di fusione ($> 900^{\circ}\text{C}$).

La composizione della ceraMotion consente una semplice glasura evitando il rischio di fessurazioni e deformazioni durante la cottura. Permette, inoltre, di mantenere molto facilmente la forma iniziale di modellazione dopo ogni cottura, evitando lunghi cicli termici con ciò che ne deriva in termini di consumo d'energia e di tempo (Fig. 10). Il lavoro dell'odontotecnico sulla morfologia della protesi viene così notevolmente facilitato.



Fig. 10 L'aspetto esteriore di una corona ceraMotion dopo una cottura (a sinistra) e dopo 5 cotture (a destra).

La scelta dei coefficienti di espansione per ciascuno degli strati di ceramica (opaco, dentina, incisale) è estremamente importante per evitare la comparsa di crepe in configurazioni protesiche complesse (ponti estesi, elementi intermedi massicci) (Fig. 11).

L'ottimizzazione dell'evoluzione dilatometrica tra metallo, opaco e dentina intorno alla temperatura di transizione vetrosa, limita al massimo le tensioni interne, riducendo inoltre significativamente il rischio di fessurazioni sotto carico o quando la protesi è posta nella cavità orale (Fig. 12).

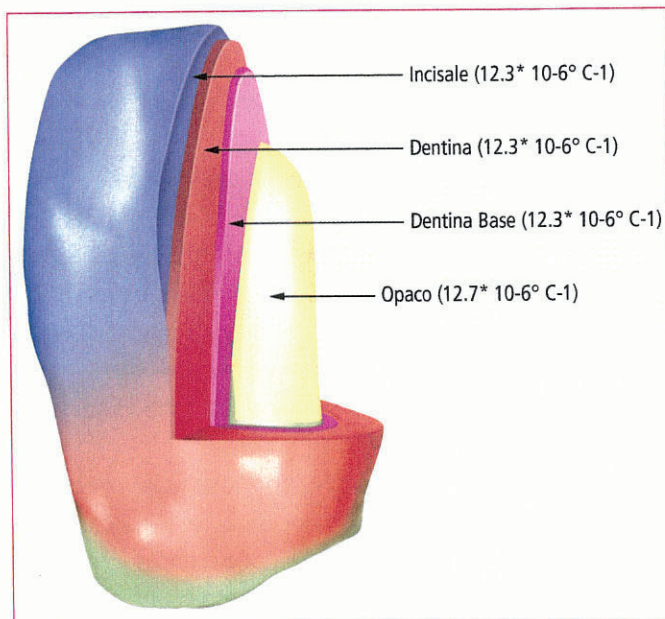


Fig. 11 I coefficienti di espansione (CET) ($25-500^{\circ}\text{C}$) della ceramica ceraMotion.

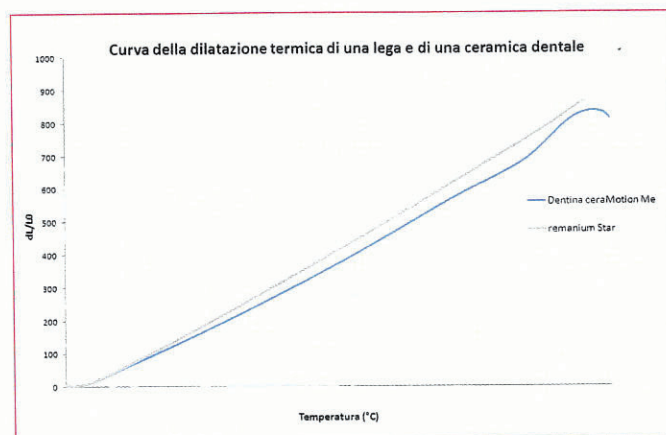


Fig. 12 Comparazione delle curve di dilatazione di una lega (remanium Star, Dentaureum) e della dentina base ceraMotion.

Recenti studi hanno dimostrato che questo coefficiente non offre da solo la garanzia di un comportamento d'espansione ottimale. La rigidità della struttura e in particolare dello strato di opaco, sono una caratteristica essenziale da prendere in considerazione nello sviluppo di una ceramica ibrida (Fig. 13).

La rigidità dell'opaco non è di per sé sufficiente per assicurare il corretto supporto di un ponte esteso durante la cottura della ceramica. In questi casi, le protesi devono essere sostenute da svariati supporti per evitare indeside-

rate micro torsioni o deformazioni durante le fasi di cottura e di raffreddamento.

Anche la buona cottura della vetro-ceramica è altrettanto importante, da cui la necessità di aumentare leggermente il tempo di mantenimento soprattutto in presenza di grandi masse ceramiche.

La cottura delle parti estetiche in ceramica su metalli non preziosi è stata a lungo considerata più delicata rispetto a quella sui metalli preziosi. Recenti ricerche condotte su ceraMotion hanno aiutato a sviluppare una ceramica che non richiede il raffreddamento lento (Fig. 14) e non rende inoltre necessario l'uso di uno specifico bonder per leghe non preziose.

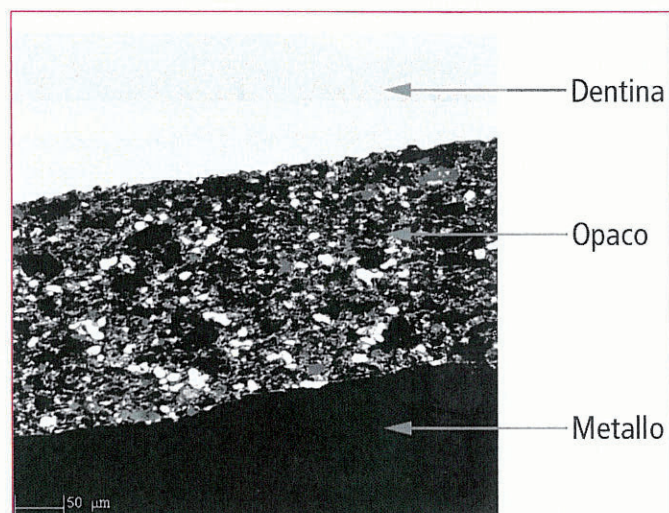


Fig. 13 Interfaccia metallo-ceramica.

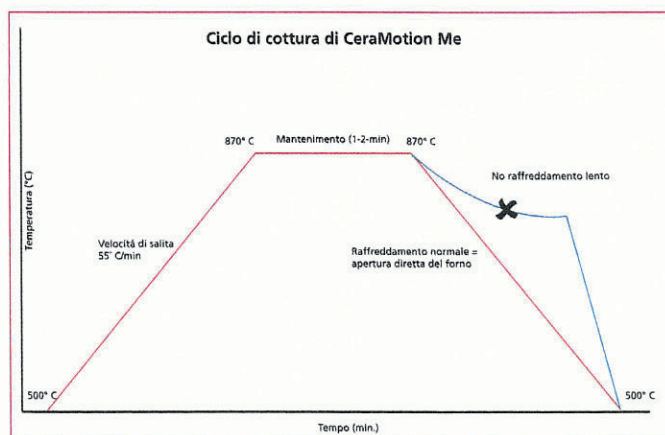


Fig. 14 Ciclo di cottura delle dentine ceraMotion Me.

Migliore adesione della ceramica sul metallo

L'adesione della ceramica sul metallo viene assicurata dallo strato intermedio di opaco. Tale strato deve possedere particolari caratteristiche per raggiungere tre obiettivi:

- garantire una buona adesione della ceramica sul metallo;
- creare una barriera verso gli ossidi metallici;
- fornire un colore di fondo per la ricostruzione dentale.

L'adesione dell'opaco ceraMotion è il risultato di un chemisorbimento per diffusione tra gli ossidi presenti sulla superficie metallica e quelli presenti nella ceramica (Fig. 15).

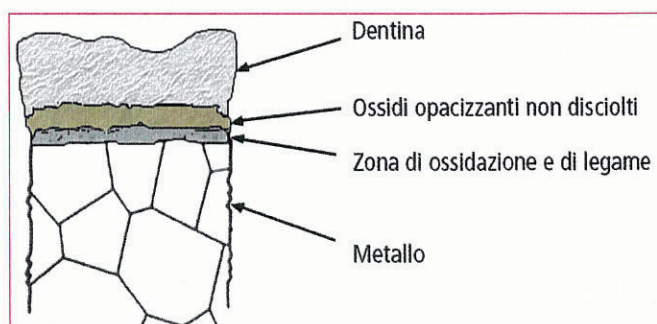


Fig. 15 Schematizzazione dell'interfaccia metallo-ceramica.

Questi ossidi si formano nel momento in cui la lega entra in contatto con la ceramica e durante la sinterizzazione di quest'ultima. I più comuni problemi di origine meccanica sono quelli associati alla rottura del legame metallo-ceramica a livello dello strato di ossido. Un perfetto controllo delle temperature di fusione tra i diversi materiali permette di ottimizzare questa interfaccia.

Per controllare l'adesione metallo-ceramica sono stati studiati diversi fattori:

- le condizioni per stabilire un legame chimico forte;
- la compenetrazione meccanica di materiali diversi;
- l'ottimizzazione delle tensioni residue derivanti dalla natura dei coefficienti di espansione;
- l'assenza di vuoti o di difetti di bagnabilità della superficie metallica con la ceramica attraverso il controllo delle temperature di rammollimento di ciascun materiale.

L'opaco in pasta ceraMotion ha beneficiato dello sviluppo di un nuovo tipo di opacità appositamente sviluppato da Dentauro Ceramic utilizzando la specifica tecnica di micro macinazione "in atmosfera controllata". Tale opacità permette di creare una barriera estremamente resistente alla diffusione di ossidi riducendo significativa-

mente i fenomeni di pigmentazione su alcuni tipi di metallo (colorazioni su Ag, Cr).

Una complessa miscela di grani, differenti per dimensione e natura, associata ai liquidi organici e agli agenti disperdenti utilizzati per la realizzazione della pasta, contribuiscono a garantire una buona bagnabilità con l'opaco del substrato metallico. Un bonder specifico non è quindi più necessario.

L'analisi delle curve reologiche di impasti ceramici durante le fasi di sviluppo, ha permesso di ottimizzare l'espansione della pasta durante la sua applicazione sulla superficie metallica. Le misure reologiche hanno fornito informazioni misurabili su valutazioni generalmente sensoriali. Ciò ha portato alla realizzazione di una pasta a diffusione uniforme. Il sottile spessore risultante dopo la cottura, permette all'odontotecnico di mantenere il massimo spazio per giocare con gli effetti di trasparenza propri dei denti naturali e ottimizzando, nel contempo, le proprietà di adesione.

I fenomeni di colatura dell'opaco a livello delle zone di contatto prossimale vengono meno grazie all'ottimizzazione del comportamento reologico della pasta (Fig. 16).

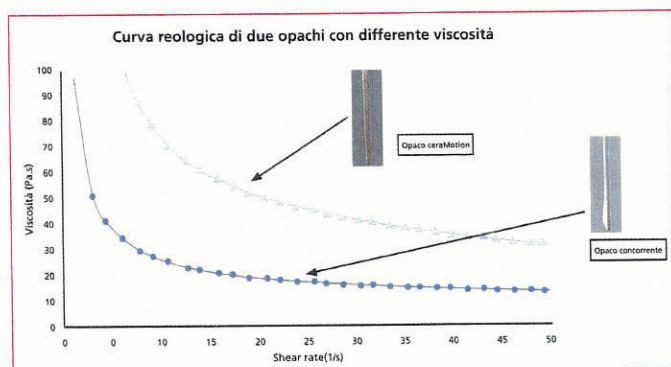


Fig. 16 Comportamento reologico dell'opaco in pasta.

I cicli di cottura dell'opaco ceraMotion Me sono stati ottimizzati in modo da consentire un corretto drenaggio dei componenti organici contenuti nell'impasto. Dopo la cottura, le superfici risultano perfettamente omogenee (Fig. 17).

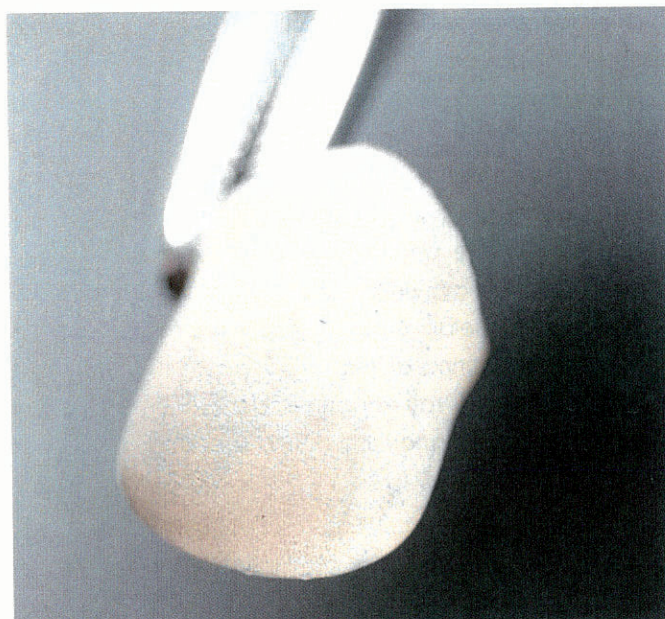


Fig. 17 L'opaco ceraMotion Me dopo la cottura.

Il procedimento TRC

Le misurazioni dell'adesione realizzate con le prove di Schmitz-Schulmeyer o Schwickerat nonché quelle derivanti dai test di shock termico, consentono di prevedere il comportamento di un materiale sotto stress. Ciò può essere una prima previsione dell'invecchiamento futuro del materiale in bocca al paziente.

La natura dell'opaco contribuisce significativamente all'adesione più o meno forte del materiale estetico, in particolare sulle strutture in lega non preziosa. La natura dello strato di ossido sulla superficie della lega e la natura della lega stessa, sono fattori che influenzano, a loro volta, il valore di adesione.

I valori di adesione osservati con ceraMotion assicurano una copertura forte e duratura dell'opaco e della dentina sul metallo. Tali valori superano comunque di gran lunga i limiti richiesti dalla normativa ISO 9693 (Fig. 18).

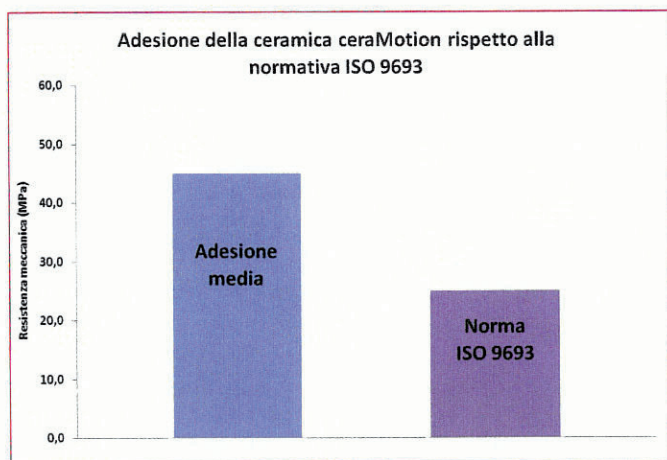


Fig. 18 Adesione misurata secondo la normativa ISO 9693.

Nel caso della ceraMotion, l'opaco funge anche da bonder. L'insieme di queste ricerche sull'interfaccia ceramica-metallo ha portato alla creazione del concetto noto come procedimento TRC (Tension Reduced Connection).

Resistenza meccanica ottimizzata

I valori di resistenza meccanica osservati con la dentina ceraMotion superano di gran lunga quelli richiesti dalle norme internazionali (Fig. 19).

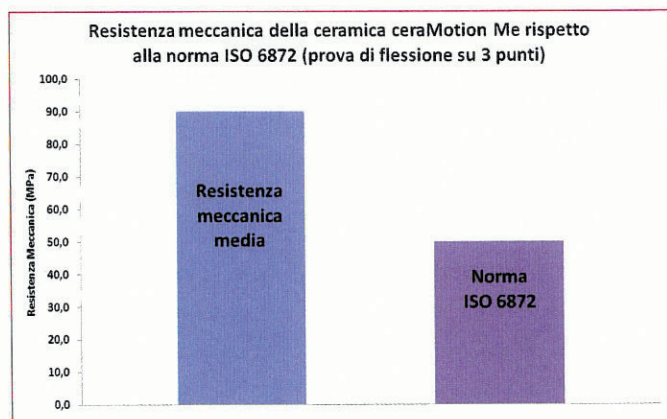


Fig. 19 Adesione misurata secondo la normativa ISO 9693.

Anche questo comportamento è direttamente collegato alla composizione chimica del vetro iniziale nonché al trattamento termico, permettendo lo sviluppo di una cristallizzazione parziale di leucite all'interno della matrice vetrosa. Per alcuni prodotti tipo opaco la resistenza meccanica è quasi tre volte il valore minimo richiesto.

La continua ricerca di vitalità naturale del colore grazie al trattamento di termopigmentazione

La scelta di un materiale viene fatta in gran parte anche sulla base di criteri estetici della protesi definitiva. Per questa ragione con ceraMotion sono stati migliorati e ottimizzati i processi produttivi noti con il termine di "termopigmentazione".

La termopigmentazione consiste nel miscelare intimamente la frita di vetro con coloranti minerali in modo da ottenere un colore ceramico in ciascuno dei grani. Questo trattamento può essere effettuato a livello industriale a circa 900° C per 8-10 ore in forni elettrici specificamente dedicati (Fig. 2). Ciò permette di stabilizzare il colore. Non ci saranno dunque cambiamenti di croma nel corso delle diverse cotture o durante l'invecchiamento in ambiente orale (Fig. 20).

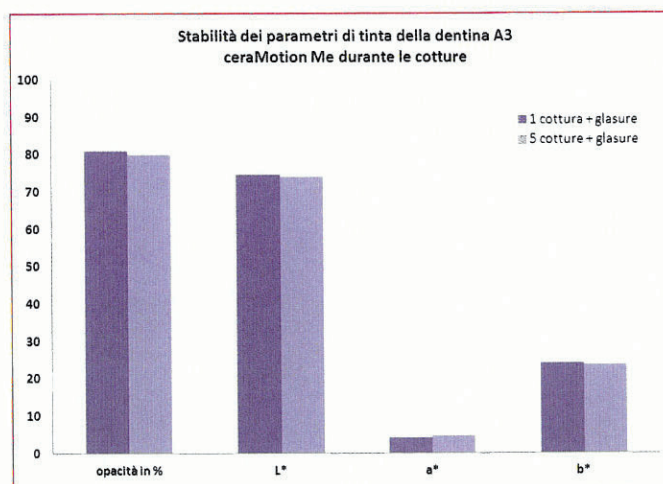


Fig. 20 Evoluzione dei parametri tricromatici della ceraMotion tra 1 e 5 cotture.

La vetro-ceramica sintetica ibrida ceraMotion beneficia di tutte le più recenti innovazioni di formulazione dei colori computerizzati. La messa a punto di ogni famiglia cromatica (opaco, dentina base, dentina) è stata effettuata mediante spettrofotometro utilizzando algoritmi di calcolo. Questi algoritmi sono stati sviluppati partendo da un database di valori singoli L^* a^* b^* . Ciò si traduce in un'elevata coerenza all'interno di ogni famiglia.

Il processo di verifica finale del colore avviene grazie ad una precisa misurazione spettrofotometrica capace di rilevare differenze non visibili all'occhio umano. La riproducibilità dei vari lotti di ceramica viene garantita dal controllo

CERAMICA

di produzione secondo i canoni del sistema di qualità ISO 9001 e ISO 13485.

L'analisi approfondita di sezioni di denti naturali a diverse età della vita è stata la base per la realizzazione della gamma di smalti, per consentire la proposizione di una serie di trasparenze e opalescenze capaci di riprodurre gli effetti osservati in natura.

Il colore di riferimento viene ottenuto con tre stratificazioni (opaco, dentina, smalto). La gamma supplementare Chroma concept è stata sviluppata con il preciso obiettivo di creare una varietà illimitata di colori personalizzati come quelli delle chiavi 3D Master, Chromascop e Vita Classic.

L'opalescenza non è stata ottenuta, come per la maggior parte delle ceramiche estetiche, con l'aggiunta di coloranti blu o arancione, ma utilizzando fritte con opalescenza naturale. Questa opalescenza è stata ottenuta per precipitazione controllata di microcristalli la cui dimensione è capace di diffondere in maniera specifica la parte blu dello spettro della luce naturale. Come noto, la rifrazione della luce è diversa a seconda della lunghezza d'onda e della dimensione delle particelle attraverso cui deve passare (Fig. 21).



Fig. 21 Fritta con opalescenza naturale.

Anche il livello di fluorescenza (emissione di luce visibile quando esposta a raggi UV) di ciascuna delle polveri è stato oggetto di ricerca molto ampia, al fine di stabilire il tipo di fluorescenza in grado di riprodurre le sfumature più frequentemente osservate di quella naturale.

Il livello di fluorescenza di ciascun tipo di massa è stato adattato, colore per colore, a tutta la gamma di prodotti poiché ciascuno strato ceramico non richiede la stessa fluorescenza.

La biocompatibilità come filo conduttore

La biocompatibilità di un materiale destinato alla realizzazione di un dispositivo medico non permette alcun compromesso. Nel caso di ceraMotion tale concetto si basa sulla scelta di materie prime rigorosamente selezionate per garantire un'ottima performance nei test di citotossicità e di mutagenicità. A differenza delle ceramiche feldspatiche, la vetro-ceramica ibrida si realizza partendo da prodotti sintetici a base di ossidi ottenuti per sintesi e quindi di elevata purezza (ad esempio privi di Pb o Cd).

Il problema della biocompatibilità si esprime anche nella scelta dei componenti destinati alla realizzazione degli stains. Nessun prodotto contiene tracce radioattive e tutte le polveri ceramiche hanno una radioattività molto ben al di sotto degli standard internazionali (qualche milli Bq/g contro 1 Bq/g U 238 che rappresenta il limite fissato dalla norma ISO 6872).

I test di solubilità chimica condotti secondo la norma ISO 6872 hanno mostrato una solubilità della dentina ceraMotion di $35\mu\text{g}/\text{cm}^2$, mentre la norma internazionale pone il limite a $100\mu\text{g}/\text{cm}^2$. Tale valore è ulteriormente inferiore per gli opachi ($25\mu\text{g}/\text{cm}^2$). Questo bassa solubilità in ambiente orale dovuta alla natura stessa della vetro-ceramica limita drasticamente la perdita nel tempo delle proprietà fisico-chimiche del materiale. Il rilascio di componenti della ceramica nel corpo umano sono quindi insignificanti. Secondo alcuni autori questo test di solubilità chimica potrebbe simulare 25 anni di invecchiamento in bocca.

Grazie all'estrema densificazione della vetro-ceramica dopo la cottura associata all'eccellente adesione dell'opaco, è possibile realizzare bordi cervicali estremamente resistenti alla penetrazione salivare. I fenomeni di ossidazione dell'interfaccia metallo-ceramica sono molto ridotti e la vita utile della protesi aumenta.

CERAMICA

La vetro-ceramica sintetica ibrida è una chiara risposta alle esigenze di sicurezza e di integrazione orale a lungo termine delle protesi dentali come corone singole, ponti o impianto-supportate.

La composizione fisico-chimica del materiale e la sua lavorazione permettono oggi di rispondere efficacemente alle esigenze più elevate in termini di affidabilità ed estetica.

L'odontotecnico che cerca un prodotto innovativo, facile da usare e che possa garantire un migliore profitto per la propria attività, troverà nella vetro-ceramica sintetica ibrida ceraMotion la possibilità di semplificare e garantire il proprio lavoro quotidiano. Potrà inoltre beneficiare delle ultime innovazioni nel campo della scienza dei materiali, rese possibili dai rigorosi controlli di selezione delle materie prime e dei processi produttivi.

Il risultato finale è la perfetta integrazione della protesi dentaria nel cavo orale possibile grazie ad un sistema versatile, economico ed estetico.



Fig. 22 CeraMotion Me su remanium® star, Germano Rossi.

Si ringrazia per la collaborazione C. Quemard Le Meins e B. Planchenault