

UNIVERSITÁ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE
CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA DEI MATERIALI

**Tesi di Laurea Magistrale in
Ingegneria dei Materiali**

**STUDIO DI STRUTTURE INNOVATIVE PER PROTESI
DENTALI IN LEGA CERAMIZZATA CROMO – COBALTO
OTTENUTE MEDIANTE SELECTIVE LASER MELTING E
CONFRONTO CON SISTEMI TRADIZIONALI**

Relatore: Ch.mo Prof. Manuele Dabalà

Laureando: ANTONIO REFFELLATO

ANNO ACCADEMICO 2015 – 2016

Riassunto

Nel corso dell'attività più che trentennale di insegnante di Scienze dei materiali dentali in Istituto per odontotecnici, il laureando ha constatato i notevoli progressi compiuti negli anni dai materiali e dalle tecnologie per impieghi in campo dentale.

Non si può affermare che le innovazioni siano caratteristiche solo dell'epoca contemporanea in quanto la protesica odontoiatrica si è sempre distinta per la ricerca di nuovi materiali e nuove applicazioni anche in tempi assai lontani, ma va sottolineato che la conoscenza e gli strumenti oggi a disposizione consentono di studiare materiali e tecnologie sempre nuovi.

Nel progetto di tesi viene analizzato il legame metallo – ceramica, peraltro già oggetto di numerosi e pregevoli studi, ma implementato con impiego di supporti metallici ottenuti con la tecnica del laser melting, effettuando il confronto con analoghi manufatti ottenuti con tecnica tradizionale.

Il lavoro di tesi è articolato in tre parti fondamentali, una introduttiva, nella quale vengono illustrati i concetti fondamentali legati alla metallo-ceramica, una tecnologica, in cui vengono descritti i processi di preparazione dei campioni metallici e la loro ceramizzazione, ed una parte analitica sperimentale, nella quale vengono illustrati i risultati ottenuti durante l'attività di laboratorio e di studio dei campioni, suddivisi in base alla tipologia di preparazione utilizzata.

Al termine del lavoro è stata svolta un'analisi critica volta ad operare un confronto tra le tecniche impiegate ed i risultati ottenuti nel corso del lavoro.

Il progetto ha richiesto uno studio preliminare, una parte sperimentale ed un'analisi dei risultati.

I passi seguiti nella sperimentazione sono consistiti nell'ottenimento di campioni metallici con il laser melting e nella successiva applicazione su di essi di materiale ceramico, con analisi del legame fra i due materiali, anche in funzione dello stato dell'interfaccia.

In modo analogo sono stati ottenuti campioni ceramizzati con la struttura metallica costruita con fusione a cera persa.

In entrambi i casi, è stata seguita la normativa UNI specificamente riguardante il legame metallo – ceramica.

Alla parte tecnica ha fatto seguito lo studio dei campioni con analisi metallografica della struttura metallica, il vaglio della rugosità dei campioni metallici, le prove di flessione standard sui campioni di metallo – ceramica con valutazione dei risultati ottenuti, l'esame delle superfici dopo il distacco della ceramica e, infine, la valutazione dei risultati, cercando di fornire un contributo allo studio dell'accoppiamento fra il materiale metallico e quello ceramico.

I lavori necessari all'elaborazione della tesi sono stati effettuati presso i laboratori:

- della Nuova Franco Suisse Italia di Vigonza (Padova);
- dell'Istituto di Istruzione Superiore “L. Luzzatti”, sezione per Odontotecnici “T. A. Edison – A. Volta” di Mestre – Venezia;
- del prof. Rudi Lanza di Mestre – Venezia;
- di Disegno e Metodi dell'Ingegneria Industriale (LIN) del Dipartimento di Architettura, Urbanistica e Rilevamento dell'Università di Padova;
- del Dipartimento di Ingegneria Industriale (DII) dell'Università di Padova.

Ringraziamenti

Il laureando desidera ringraziare:

il proprio Relatore Prof. Manuele Dabalà per aver dato gli input necessari all'elaborazione della tesi, aver coordinato e reso fattibile il lavoro e prestato assistenza nell'esecuzione delle prove analitiche;

la Ditta Nuova Franco Suisse Italia per avergli consentito di svolgere nel concreto la parte innovativa necessaria per lo sviluppo della tesi; in particolare, il laureando esprime gratitudine al Sig. Pierangelo Rossi per la disponibilità ed i consigli;

La Dentaurum Italia S.p.a. di Funo di Argelato (BO), emanazione italiana della DENTAURUM GmbH & Co. KG di Ispringen (Deutschland), per la fornitura dei materiali necessari;

l'Istituto di Istruzione Superiore "L. Luzzatti nelle persone del Prof. Rudi Lanza, per il contributo essenziale nella parte tecnologica di produzione dei provini fusi e le successive operazioni di preparazione e ceramizzazione di tutti gli elementi da sottoporre alle prove, e del Dirigente Scolastico Prof.ssa Marisa Zanon per le autorizzazioni concesse;

il prof. Roberto Meneghello, del Dipartimento di Architettura Urbanistica e Rilevamento dell'Università di Padova, per l'indispensabile assistenza fornita nell'esecuzione delle prove di flessione e verifica rugosità;

il Prof. Francesco Simionato di Padova, per l'aiuto fornito nel reperire documentazione scientifica di particolare valore.

Il lavoro è dedicato alla moglie Meris ed ai figli Matteo ed Eleonora per il sostegno dato nel lungo percorso compiuto fino all'ultimazione degli studi.

Indice

INTRODUZIONE	1
CAPITOLO 1 – La metallo-ceramica	5
1.1 CENNO STORICO.....	5
1.2 CONSIDERAZIONI GENERALI.....	5
1.3 NORME SULLE LEGHE DENTALI.....	7
1.4 NORME SULLE CERAMICHE DENTALI.....	8
1.5 ALTRI ASPETTI NORMATIVI SULLA METALLO-CERAMICA.....	9
CAPITOLO 2 – I costituenti della metallo-ceramica	11
2.1 LA LEGA.....	13
2.2 LA CERAMICA.....	17
CAPITOLO 3 – Biocompatibilità dei costituenti della metallo-ceramica	20
3.1 LA BIOCOMPATIBILITA' DELLA LEGA.....	21
3.2 LA BIOCOMPATIBILITA' DELLA CERAMICA.....	28
CAPITOLO 4 – Gli studi sul legame della metallo-ceramica	30
4.1 LE FASI DELLA FORMAZIONE DELL'INTERFACCIA.....	33
4.2 I REQUISITI PER LA FORMAZIONE DELL'INTERFACCIA.....	36
4.3 NATURA DELL'INTERFACCIA E BAGNAMENTO.....	37
4.4 LE REAZIONI CHIMICHE ALL'INTERFACCIA.....	39
4.5 LA DISSOLUZIONE DEGLI OSSIDI METALLICI.....	41
4.6 LA FORMAZIONE DEI LEGAMI CHIMICI.....	41
CAPITOLO 5 – Le tecnologie impiegate per ottenere la struttura metallica	48
5.1 LA PRODUZIONE DEI PROVINI CON LA TECNICA DELLA FUSIONE.....	48
5.1.1 La fusione a cera persa.....	49
5.1.2 Aspetti operativi della fusione a cera persa.....	49
5.2 LA PRODUZIONE DEI PROVINI CON LA TECNOLOGIA SELECTIVE LASER MELTING.....	55
5.2.1 Il sistema CAD-CAM.....	53
5.2.2 La tecnologia Selective Laser Melting.....	56
5.2.3 Aspetti operativi della tecnica SLM.....	59
5.3 COMPARAZIONE DELLE DUE TECNOLOGIE.....	67
5.4 TRATTAMENTI DELLE STRUTTURE METALLICHE.....	68
5.4.1 La preparazione preliminare.....	69
5.4.2 La sabbiatura.....	70
5.4.3 La pulizia dopo sabbiatura.....	72
CAPITOLO 6 – La ceramizzazione	73
6.1 ASPETTI OPERATIVI DELLA CERAMIZZAZIONE.....	74
6.2 IL FORNO PER LA CERAMIZZAZIONE.....	77
6.3 IL CICLO DI SINTERIZZAZIONE.....	79

CAPITOLO 7 – La prova di flessione sui provini	83
7.1 LA NORMATIVA ISO SULLA METALLO-CERAMICA.....	83
CAPITOLO 8 – Gli studi effettuati sui campioni	90
8.1 LA PROVA DI SCHWICKERATH.....	90
8.1.1 L’attrezzatura per la prova.....	90
8.1.2 Parametri della prova di flessione.....	92
8.1.3 Il metodo impiegato nella la prova.....	93
8.1.4 L’esecuzione della prova di flessione.....	94
8.2 LA VERIFICA DELLA RUGOSITA’ SUPERFICIALE.....	95
8.2.1 La definizione della rugosità.....	96
8.2.2 Il rugosimetro.....	98
8.2.3 La stima della rugosità dei provini.....	99
8.3 STUDIO AL SEM DELLA SUPERFICIE METALLICA DOPO DELAMINAZIONE.....	100
8.4 L’ANALISI METALLOGRAFICA.....	101
CAPITOLO 9 – Analisi dei risultati delle prove eseguite	102
9.1 I RISULTATI DELLAPROVA DI FLESSIONE.....	102
9.1.1 Problematiche connesse alla prova di Schwickerath.....	107
9.2 LA VALUTAZIONE DELLA RUGOSITA’.....	108
9.3 LE RISULTANZE DELL’ANALISI MICROSCOPICA AL SEM.....	108
9.2 LE RIULTANZEDELL’ANALISI METALLOGRAFICA.....	109
CONCLUSIONI	110
1 SUL CONFRONTO DELLA TECNOLOGIA SLAM CON IL SISTEMA TRADIZIONALE.....	110
2 SULLE ANALISI EFFETTUATE SULL’ADESIONE METALLO-CERAMICA.....	111
3 CONSIDERAZIONI FINALI.....	112
APPENDICE N. 1	116
APPENDICE N. 2	119
APPENDICE N. 3	121
APPENDICE N. 4	125
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	129

Introduzione

Nella protesica dentale in metallo-ceramica convivono aspetti funzionali ed estetici. Spesso la valutazione dei restauri avviene solo in funzione dell'estetica e ciò è inadeguato per garantire un restauro funzionale, armonico e duraturo, fermo restando il proposito di dare alla protesi la possibilità di riprodurre gli effetti ottici (traslucenza, brillantezza, iridescenza) del dente naturale; in altre parole, convivono in essa gli aspetti positivi del metallo (tenacia, resistenza meccanica) e quelli della ceramica (estetica).

Un forte legame delle interfacce tra metallo e ceramica rappresenta perciò il pre-requisito di base per la durata della ricostruzione eseguita con questi materiali.

Sulla protesi, con il carico masticatorio, possono agire sollecitazioni semplici e composte; eccettuate quelle di compressione, le altre sono mal tollerate dal rivestimento estetico di materiale ceramico, per cui la sottostruttura metallica deve garantire adeguate resistenza e rigidità, tenuto conto delle sezioni ottenibili in funzione dello spazio a disposizione, superando il problema della fragilità propria del materiale ceramico.

Qualche che sia la tecnica seguita per ottenere la sottostruttura, sistema classico con fusione a cera persa o Selective Laser Melting, la successiva unione fra ceramica e lega prevede riscaldamenti atti a produrre l'ossidazione del materiale metallico, necessaria per la formazione del legame, e la successiva sinterizzazione stratificata del materiale ceramico.

Durante tali riscaldamenti, la sezione della sottostruttura metallica può, se sottodimensionata, subire deformazioni, con problemi di chiusura dei margini in fase di raffreddamento, causa la tensione termica residua dovuta ai differenti coefficienti di espansione termica dei due materiali.

Soltanto se la sottostruttura è sufficientemente stabile e rigida, ovvero con elevati modulo e limite elastico, è possibile effettuare un valido rivestimento con ceramica, eventualmente integrale.

Le leghe non nobili, e specificamente quelle oggetto di studio al Co-Cr, con più elevati modulo e limite elastici, possono essere modellate in strutture più sottili, con maggiore flessibilità di impiego rispetto alle altre leghe.

Va comunque sottolineato che i requisiti funzionali del restauro vanno sempre anteposti a quelli estetici.

Per migliori risultati, le case produttrici di leghe per metallo-ceramica consigliano di effettuare fusioni uniche (monoblocco), con grana cristallina omogenea.

Dal punto di vista strutturale, vanno applicati i principi ingegneristici che valutano non solo la rigidità del materiale, ma anche la rigidità della struttura con quello che ne consegue (dimensioni, momento d'inerzia della sezione, ecc.).

I principali fattori influenti sulla resistenza del sistema metallo-ceramica sono la forza del legame nelle superfici di delimitazione, oggetto della presente relazione, la resistenza e la rigidità della sottostruttura metallica ed i differenti coefficienti di espansione termica (CET) delle due fasi.

Da osservare che il CET della ceramica dev'essere inferiore a quello della lega, cosa che avviene normalmente vista la natura dei due materiali, ma con una differenza limitata ad un CET della ceramica circa $1 \mu\text{m/m K}$ inferiore al CET del materiale metallico, con un massimo del 10% per le ceramiche feldspatiche.

In tale condizione, si porta la ceramica in compressione, con miglioramento della sua resistenza in considerazione delle sue caratteristiche.

In sostanza, quindi, i fattori che influiscono sulla resistenza del legame metallo-ceramica sono fondamentalmente connessi ai materiali con cui è formato l'accoppiamento.

Non ci si può esimere, infine, dall'accennare ad un'altra tecnica di accoppiamento di due materiali, nata anch'essa per sopperire alla fragilità del materiale ceramico ed alternativa alla metallo-ceramica ovvero il sistema ceramica-ceramica detto anche metal-free o ceramica integrale, che vede l'unione di una sottostruttura ad elevata resistenza, di ceramica tecnica, con una ceramica estetica di tipo tradizionale.

Pur dando atto che questo abbinamento fornisce migliori risultati estetici rispetto alla metallo-ceramica, si osserva che in questo caso la delaminazione del rivestimento estetico è nettamente più frequente; esistono studi su tale unione che esulano dalla presente trattazione, ma riguardo ad essi è interessante accennare che in questo caso non è attuabile la tecnica della precompressione vista per la metallo-ceramica, in quanto verrebbe messa in tensione la sottostruttura pure ceramica con ovvie conseguenze.

Infatti, i restauri realizzati con le strutture in ceramica devono essere successivamente rivestiti con un materiale estetico ed è quindi necessario raffrontare i coefficienti di espansione termica dei due materiali ceramici, specialmente quello all'ossido di zirconio, che possiede un CET relativamente basso. In questo caso, non si ha legame chimico (l'ossido di zirconio ha una stabilità chimica molto elevata che non gli permette di legarsi agli ossidi della ceramica) ma solo meccanico di tipo compressivo, per cui il CET deve avere uno scarto di almeno un punto.

Allo stato attuale delle cose, rimangono quindi aperte alcune questioni, quali la precisione e la stabilità del manufatto, il legame all'interfaccia, l'invecchiamento della protesi, la sua compatibilità con l'ambiente umido del cavo orale, le possibilità della sua rottura nel tempo, il sistema di cottura su zirconia più delicato. I vantaggi sono sicuramente estetici dal momento che sono eliminate tutte quelle problematiche di copertura di una superficie grigia, quale è quella delle leghe tradizionali.

Le pubblicazioni specialistiche riguardanti l'argomento possono dare l'idea che la protesica sia ormai focalizzata tutta sui materiali ceramici, in particolare sull'impiego della zirconia,

ignorando i vantaggi insostituibili delle leghe dentali: il peculiare comportamento meccanico, la maggiore flessibilità di impiego, la facilità e la varietà delle tecniche di lavorazione e la maggiore economicità. In realtà, le leghe non preziose stanno diventando sempre più importanti perché spesso, considerando tutti gli aspetti, costituiscono la scelta migliore.

Anche l'innovativa tecnologia CAD/CAM, nelle versioni con fresaggio oppure con selective laser melting, trova impiego ottimale per la produzione di protesi di metallo-ceramica di elevata qualità a prezzi concorrenziali.

Nei paesi avanzati sta prendendo sempre più piede l'impiego delle leghe cobalto-cromo a scapito anche di quelle preziose: ditte nate per la produzione di queste ultime stanno convertendo la loro produzione verso le prime, viste le ottime proprietà di fusione, elevata durata, resistenza alla corrosione e biocompatibilità e, in questo ambito, negli ultimi anni ci sono stati notevoli progressi e la lega in Co-Cr remanium star della Dentauro, oggetto di studio, può vantare una durezza Vickers davvero ridotta, di soli 280 HV 10, considerato che un suo elevato valore è considerato negativo nella protesica in relazione alla sopportazione del carico masticatorio da parte dell'apparato parodontale.

Per quanto riguarda resistenza alla corrosione e conseguente biotollerabilità, l'aiuto di esperimenti in vitro rende possibile identificare i metalli con bassa resistenza alla corrosione e, quindi, formulare la composizione di valide leghe, risultato di ampie sperimentazioni, come le leghe di Co-Cr proposte dai principali produttori, presentano un'elevata resistenza alla corrosione, presupposto di una buona tollerabilità di un restauro protesico.

Nelle sue raccomandazioni sulle leghe dentali, la Società Tedesca di Odontoiatria (Deutsche Gesellschaft für Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde – D.G.Z.M.K.) menziona esplicitamente la parità di resistenza alla corrosione delle leghe ad alto titolo di oro, del titanio puro e, appunto, delle leghe di Co-Cr.

Emerge quindi che la metallo-ceramica è una tecnica attualmente non sostituibile nelle applicazioni della protesica dentale; essa, pur non rappresentando, per quanto esposto, la massima espressione dal punto di vista estetico, presenta vantaggi notevoli quanto a resistenza, durata nel tempo, precisione costruttiva, mentre l'aspetto economico, pur favorevole, diventa trascurabile o addirittura estraneo alla discussione.

Nel presente elaborato sono presi in considerazione solo gli aspetti legati al legame metallo-ceramica con sottostrutture metalliche ottenute con due diverse tecniche e trattate superficialmente con diversi metodi prima della ceramizzazione.

In entrambi i casi, si è cercato di determinare l'incidenza dei singoli fattori, chimici e meccanici, componenti il legame in questione

Non vengono analizzate in questa sede le specifiche applicazioni protesiche in sé, nondimeno si evidenzia che nuove tecnologie stanno rivoluzionando l'odontotecnica, ma affiancando e non sostituendo le tecniche tradizionali.

In definitiva, la tesi, senza pretendere di voler essere esaustiva sull'argomento, mette a confronto la tecnica di fusione a cera persa e quella CAD - CAM rappresentata dal Selective Laser Melting, verificando la qualità del legame metallo-ceramica nei due casi.

Capitolo 1

La metallo-ceramica

1.1 Cenno storico

Dalle cronache risulta che Pierre Fauchard De Grandmesnil, uno dei protagonisti del grande sviluppo che ebbero l'odontoiatria e l'odontotecnica nel Settecento in Francia (si veda il suo trattato "Le Chirurgien Dentiste ou Traitè des Dents" – 1728), ebbe per primo l'idea di smaltare placchette metalliche fissate a dentiere d'osso, con colori che tentavano di riprodurre quelli dei denti naturali, sostituendo la mucosa mancante con altra di smalto; verosimilmente, visto lo stadio empirico della scienza dei materiali dentali dell'epoca, non venne preso in considerazione il problema del legame fra metallo e ceramica.

Bisogna arrivare alla fine dell'Ottocento per vedere realizzata da C. H. Land la prima corona a giacca in porcellana su matrice di platino; non è dato di sapere se la sottostruttura era stata rivestita di metallo ossidabile per garantire l'unione fra i due materiali anche da un punto di vista chimico.

Le prime moderne riabilitazioni in metallo-ceramica vengono introdotte a metà del Novecento, con notevole sviluppo negli anni seguenti, soprattutto negli anni Ottanta, quando diventano le applicazioni più importanti per protesi fisse.

1.2 Considerazioni generali

L'esigenza di migliorare l'estetica e di offrire prodotti qualitativi, ha spinto l'industria dei materiali per protesi dentali a cercare sempre nuove possibilità per creare nuovi tipi di strutture di supporto nelle ricostruzioni protesiche meno vincolate ai costi dei metalli nobili, cercando soluzioni alternative altrettanto valide qualitativamente, in grado di offrire la possibilità di contenere i costi senza svilire la prestazione odontoiatrica, giungendo infine al punto di rendere del tutto trascurabile l'aspetto economico a fronte di considerazioni meramente biologiche e biomeccaniche.

I restauri di metallo-ceramica sono costituiti da una sottostruttura metallica di rinforzo atta a sostenere lo strato ceramico e sono in grado ricombinare la stabilità del colore e dei peculiari effetti ottici con la resistenza offerta dalla struttura metallica.

La valutazione della qualità di tali protesi avviene spesso soltanto in funzione dell'estetica, ciò non è sufficiente a garantire un restauro funzionale e duraturo.

Durante la sinterizzazione e successiva fase di raffreddamento, la ceramica esercita tensioni sulla struttura metallica, da compressione sul lato superiore e da trazione sul lato inferiore. Ne consegue che la lega dev'essere sufficientemente rigida e resistente per non subire deformazioni apprezzabili e, di conseguenza, non portare a rotture dello strato ceramico.

In generale, con la masticazione sulla struttura in lega agiscono forze di compressione, flessione, taglio e trazione. Il materiale ceramico da rivestimento estetico tuttavia tollera solo limitatamente cedimenti della struttura metallica, per cui è evidente che quanto sono più bassi il modulo di elasticità ed il limite elastico allo 0,2%, tanto più spesse devono essere le pareti e le connessioni della struttura.

Le leghe non nobili, ed in particolare quelle Co-Cr oggetto dello studio, in quanto dotate di più elevati modulo di elasticità e limite elastico, nella costruzione di strutture possono essere modellate con sezioni più sottili. Si ricorda che lo spessore medio di strutture metalliche rivestite ammonta a $1,5 \div 2,0$ mm sul lato vestibolo-linguale, dei quali $1,2 \div 1,5$ mm di ceramica e $0,3 \div 0,5$ mm di lega. Nel complesso, gli alti valori fisici presentati dalle leghe Co-Cr permettono di ridurre gli spessori delle strutture di circa il 30% rispetto a quelle analoghe ottenute con leghe nobili. Il carico principale delle forze occlusali viene sopportato dalla struttura in lega, ma è dimostrato che attraverso il legame omogeneo fra lega e ceramica non si aumenta soltanto la resistenza della struttura complessiva, ma si riduce anche notevolmente la tendenza a fratture della ceramica. Questo solido legame fra lega e ceramica da rivestimento estetico permette spessori minimi di lega di $0,3 \div 0,5$ mm.

La preparazione della superficie del metallo prima dell'applicazione della porcellana può influenzare la forza di legame tra metallo e ceramica; in particolare, l'irruvidimento della superficie tramite sabbiatura favorisce il legame meccanico grazie ad asperità e micro-ritenzioni e consente di aumentare la superficie disponibile per il legame tra metallo e ceramica.

Il riscaldamento della ricostruzione metallica comporta un'ossidazione superficiale della stessa: alcuni atomi della lega reagiscono con l'ossigeno atmosferico creando degli ossidi che restano sulla superficie, evitando fenomeni di diffusione reversibile.

Gli ossidi della ceramica si legano con gli ossidi della lega formando composti, con la realizzazione di un legame chimico.

Il successivo rilascio di ossidi che si sciolgono all'interno della ceramica durante le fasi di sinterizzazione genera un ulteriore legame dal punto di vista chimico tra i due materiali.

I concetti sopra esposti verranno ripresi ed ampliati più avanti nella trattazione della tesi.

1.3 Norme sulle leghe dentali

Il quadro normativo riguardante il campo dentale è esteso ma insufficiente, vista la grande varietà di materiali e tecnologie impiegati per la costruzione di protesi dentali, esso ha inoltre carattere volontario, in assenza di regole nazionali obbligatorie.

Allo stato attuale, i riferimenti sono le Norme tecniche nazionali volontarie che recepiscono norme internazionali/europee (UNI EN ISO, UNI EN) e le Raccomandazioni della Commissione Europea.

Le norme ISO sono elaborate dall'Ente di Normazione Internazionale, recepite dall'Ente di Normazione della Comunità Europea (CEN), e quindi dagli Stati Membri; in Italia sono recepite dall'Ente Italiano di Unificazione e Normazione (UNI).

Ogni norma stabilisce tutte le specifiche di prodotto, le modalità di lavorazione, i requisiti per la confezione.

Le norme riguardanti le leghe dentali sono quattro, ognuna per le quattro tipologie di materiali, ovvero:

- le UNI EN ISO 1562 e UNI EN ISO 8891, che riguardano le leghe contenenti metalli nobili;
- la UNI - EN - ISO 6871, che prende in considerazione le leghe dentali metalliche da fusione; quella che interessa particolarmente questo studio è la UNI - EN - ISO 9693 relativa alle leghe di supporto metallico per ceramica e verrà trattata diffusamente più avanti (§ 6.2); sono ammesse leghe con composizioni diverse, ma esse devono comunque dimostrarsi rispondenti ai requisiti di biocompatibilità; la presenza di eventuali elementi pericolosi come il cadmio e berillio in concentrazioni quali 0.02% e dello 0.01% di nichel, contenuti nella lega devono essere obbligatoriamente dichiarate sulla confezione; per quanto riguarda il nichel, essendo un allergene, se la lega lo contiene è fatto obbligo di stampare sulla confezione un avvertimento che attiri l'attenzione che la lega non deve essere impiegata su soggetti allergici;
- la UNI EN ISO 22674 Odontoiatria - Materiali metallici per restaurazioni fisse e amovibili e le apparecchiature, che ingloba requisiti per i materiali metallici, versione ufficiale della norma europea EN ISO 22674 Dentistry - Metallic materials for fixed and removable restorations and appliances, che copre tutti i materiali metallici per impiego dentale. Pertanto, la norma UNI EN ISO 9693 viene impiegata come riferimento per la valutazione dell'adesione tra i due materiali.

Per quanto riguarda la biocompatibilità, ci sono le norme:

- UNI EN ISO 7405:2013 - Odontoiatria - Valutazione di biocompatibilità dei dispositivi medici utilizzati in odontoiatria, che descrive metodi atti a stimare gli

effetti biologici di dispositivi medici utilizzati in odontoiatria;

- UNI EN ISO 10993-1:2010 - Valutazione biologica dei dispositivi medici - Parte 1: Valutazione e test all'interno di un processo di gestione del rischio.

Esiste infine, sempre con riguardo alle leghe dentali, la Direttiva CEE 93/42 recepita con D. Lgs. 46/97 e riguardante tutti i dispositivi medici, i materiali e gli accessori; stabilisce i requisiti essenziali di sicurezza e salute e la responsabilità del produttore.

1.4 Norme sulle ceramiche dentali

Come per le leghe, le norme sono elaborate dall'Ente di Normazione Internazionale (ISO), recepite dall'Ente di Normazione della Comunità Europea (CEN), e quindi dagli Stati Membri, in Italia dall'Ente Italiano di Unificazione e Normazione (UNI).

In particolare, le norme riguardanti le ceramiche per uso odontoiatrico sono:

- la UNI EN ISO 6872 Odontoiatria - Materiali ceramici. Versione ufficiale della norma europea EN ISO 6872:2008 Dentistry - Ceramic materials; gli scopi della norma sono quelli di specificare i requisiti e le relative modalità di prova per i materiali ceramici che vengono impiegati per la costruzione delle protesi fisse totalmente in ceramica ed in metallo-ceramica; si ricorda che queste ultime sono costituite da una sottostruttura metallica ricoperta da uno strato di materiale ceramico per motivi estetici; la sottostruttura metallica può essere realizzata in vari modi; i contenuti della norma consistono essenzialmente in una serie di termini e di definizioni riguardanti i materiali, i procedimenti di lavorazione e le proprietà; la classificazione dei materiali ceramici in due tipi ed in sei classi sulla base dello stato di fornitura e delle indicazioni cliniche; una serie di requisiti riguardanti l'uniformità del materiale, l'assenza di sostanze pericolose, le proprietà fisiche e chimiche, la biocompatibilità; le modalità di preparazione dei provini ed i metodi di prova per la valutazione delle proprietà quali: la radioattività, la resistenza alla flessione (su tre punti, su quattro punti e biassiale), il coefficiente di dilatazione termica lineare, la temperatura di transizione vetrosa, la solubilità chimica; le informazioni e le istruzioni fornite dal produttore; le istruzioni per il confezionamento, la marcatura e l'etichettatura; un'appendice con le indicazioni per la valutazione della tenacità alla frattura;
- la citata UNI EN ISO 9693 Odontoiatria - Sistemi per restaurazioni dentali di metallo-ceramica, già citata nel precedente paragrafo. Versione ufficiale in lingua inglese della norma europea EN ISO 9693-1 Dentistry - Metal-ceramic dental restorative systems; come già detto, sui metodi di prova di questa norma, fondamentali ai fini del presente

studio, si parlerà più approfonditamente in seguito.

- la UNI EN ISO 6872 che, analogamente a quanto segnalato per le leghe, ingloba i requisiti per i materiali ceramici;
- la UNI EN ISO 9693, che, come sopra indicato, viene impiegata come riferimento per la valutazione dell'adesione tra i due materiali; quest'ultimo aspetto, comunque, è oggetto di un progetto di norma dedicata alla valutazione della compatibilità tra i due tipi di materiali (ISO/DIS 9693-1 Dentistry - Compatibility testing - Part 1: Metal-ceramic systems) (v. § 6.2).
- la UNI EN ISO 7405:2013 Odontoiatria - la valutazione di biocompatibilità dei dispositivi medici utilizzati in odontoiatria (che descrive metodi di prova per la valutazione degli effetti biologici di dispositivi medici utilizzati in odontoiatria);
- la UNI EN ISO 10993-1:2010 Valutazione biologica dei dispositivi medici - Parte 1: Valutazione e test all'interno di un processo di gestione del rischio.

1.5 Altri aspetti normativi sulla metallo-ceramica

Il quadro normativo risulta ancora carente per quanto riguarda varie modalità di prova, che non sono descritte con il grado di dettaglio necessario a garantire la confrontabilità dei risultati ottenibili per mezzo di differenti sistemi di prova, la mancata applicazione di test utilizzati per una completa caratterizzazione meccanica dei materiali (ad esempio le prove a fatica), attualmente non estesi ai dispositivi dentali o, analogamente, di indagini di natura metallo-grafica e ceramo-grafica in grado di caratterizzare le tipologie di difetti dipendenti dalle condizioni di lavorazione e di correlarle all'insorgenza dei fenomeni di fatica, tutte norme riguardanti la prevenzione di cedimenti prematuri dei dispositivi.

A tale proposito, sono sorte iniziative volte a colmare tale vuoto normativo, fra le quali si segnala l'elaborazione di un protocollo volto a fornire un'Attestazione periodica di conformità dei sistemi metallo ceramici, sottoscritta da rappresentanti dell'AIMAD – Accademia italiana dei materiali dentari e dell'ICEA – Dipartimento di ingegneria civile, edile e ambientale dell'Università di Padova, sulla base di valutazioni sperimentali semestrali eseguite dall'AIMAD e dal laboratorio LIN – Laboratorio di disegno e metodi dell'ingegneria industriale su provini appositamente realizzati; tale attestazione certifica che i laboratori odontotecnici, per la fabbricazione di protesi fisse in metallo ceramica con sottostrutture realizzate mediante fusione laser selettiva SLM di lega Co-Cr dall'azienda 3Dfast s.r.l., adottano procedimenti tecnologici che soddisfano i requisiti previsti dalle citate norme UNI EN ISO 9693 sull'adesione metallo-ceramica, UNI EN ISO 9333 e 28319 sulle saldature,

nonché dal Documento tecnico del 2014 della stessa AIMAD sulla precisione delle strutture finite.

Capitolo 2

I costituenti della metallo-ceramica

È chiaro che i costituenti della struttura di metallo-ceramica devono essere fra loro compatibili da diversi punti di vista, per cui entrambi sono specifici per l'accoppiamento.

I fattori da considerare a tale scopo sono di seguito descritti.

Il coefficiente di espansione termica (CET), parametro che indica la variazione dimensionale di un materiale al variare della temperatura e determinante per una possibile combinazione lega-ceramica. Su questo punto è necessario effettuare alcune considerazioni di carattere generale.

Se il coefficiente di espansione termica del materiale strutturale, ad esempio un ceramico, è molto più basso di quello della ceramica di rivestimento, aumentano le tensioni tangenziali di trazione su quest'ultima e si generano crepe radiali verso l'esterno, anche a distanza di tempo.

Se il coefficiente di espansione termica del materiale strutturale è molto più alto di quello della ceramica di rivestimento, aumentano le tensioni tangenziali di pressione e si generano fessure con andamento praticamente parallelo alla struttura metallica, che possono causare delaminazione.

Le condizioni di tensione ideali sono date quando il coefficiente di espansione della ceramica è adattato in modo ottimale a quello del materiale strutturale, cioè quando la ceramica di rivestimento presenta un coefficiente di espansione termica leggermente più basso di quello del materiale strutturale; essendovi un legame adesivo, la ceramica deve seguire il comportamento termico della lega. Durante il raffreddamento la ceramica viene così sottoposta ad una leggera compressione tangenziale. Da notare che quando si esegue il rivestimento ceramico di una struttura metallica, oltre al coefficiente di espansione termica è importante tenere conto anche dello spessore del rivestimento, in quanto all'interno di esso si formano differenze di tensione che crescono con l'aumentare dello spessore.

In sostanza, a temperatura ambiente (e, ovviamente, a quella del cavo orale) il CET della ceramica da rivestimento estetico deve di norma essere inferiore a quello della lega perché in tal modo si porta la ceramica da rivestimento sotto tensione di compressione; la differenza è comunque modesta in quanto lega e ceramica devono presentare coefficienti di espansione termica vicini nei campi di temperatura (normalmente si considerano valori compresi fra i 25 e 500°C oppure fra 20 e 600°C), per mantenere basse le tensioni nelle zone limite create in seguito a variazioni di temperatura.

Riassumendo, le leghe ceramizzabili devono avere un coefficiente di espansione termica

leggermente superiore a quello delle masse ceramiche cosicché, in fase di raffreddamento dopo cottura della ceramica, si creino nella lega tensioni da trazione e nella ceramica tensioni da compressione, per cui si scelgono masse ceramiche normalmente con un valore CET che è ca. $1 \mu\text{m} / \text{m K}$ al di sotto del valore CET della lega.

Quanto sopra è descritto dal diagramma riportato in Fig. 2.1. che mette a confronto le curve della contrazione termica di un materiale metallico (M) e di un materiale ceramico (P) in funzione della temperatura; è messo in evidenza il differenziale esistente a temperatura ambiente.

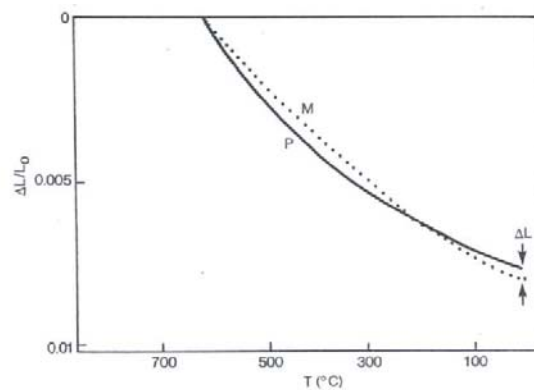


Figura 2.1. Diagramma $T - \Delta L/L_0$ per metallo (M) e ceramica (P)

Questo significa, in caso di classiche ceramiche a base di feldspato, che il valore CET dovrebbe essere almeno il 5 %, con un massimo del 10% al di sotto del valore CET della lega. In ogni caso, riguardo ai valori dei CET, vi sono indicazioni di massima per l'abbinamento ovvero con un CET elevato della lega si sceglie un ciclo di cottura con CET basso della ceramica e velocità di raffreddamento lento, con un CET basso della lega si sceglie un ciclo di cottura con CET elevato della ceramica e velocità di raffreddamento veloce.

La resistenza termica della lega richiede che essa, nelle fasi di ossidazione e di sinterizzazione della ceramica non solo non fonda, ma anche non sia soggetta a creep ovvero a scorrimento viscoso ad alta temperatura (nella letteratura americana la resistenza alla deformazione durante la cottura viene denominata "sag-resistance"); tale resistenza termica dipende ovviamente dalla composizione della lega.

Infine, come vedremo la lega dev'essere in grado di formare ossidi che possano garantire il legame con la ceramica, oggetto del presente studio.

2.1 La lega

Come si è detto, lo sviluppo delle leghe non nobili per metallo-ceramica, soprattutto quelle Co-Cr ha raggiunto un livello tale di affidabilità e di biocompatibilità da rendere trascurabile la questione economica, per cui è stato determinante nella loro scelta, in alternativa alle leghe nobili, il fattore meccanico, in primo luogo l'elevato modulo elastico e, quindi, la loro rigidità, vista la fragilità della ceramica adesa alla struttura metallica.

In altre parole, al di là di qualsiasi considerazione di carattere economico, le leghe non nobili vengono sempre più impiegate in campo dentale per le caratteristiche meccaniche nettamente superiori, fatto che le rende più versatili, senza nulla togliere agli aspetti clinici.

Per quanto riguarda gli scopi della tesi, considerato che per la produzione dei provini con il sistema laser melting ci si è avvalsi della collaborazione della Franco Suisse e che questa ditta impiega per le lavorazioni esclusivamente la lega remanium[®] star CL della Dentaurum, la scelta della lega per fusione e colata è caduta necessariamente sulla lega Co-Cr remanium[®] star per fusioni dello stesso produttore, identica per composizione alla versione CL.

Tali leghe sono fornite rispettivamente in polvere per la tecnica laser melting ed in lingottini per la colata a cera persa.

L'elevata resistenza alla corrosione mostrata da queste leghe e l'assenza in esse di metalli pericolosi come Berillio, Cadmio e Nichel comporta una buona biocompatibilità, in base a quanto esposto nel paragrafo 3.1.

Naturalmente, trattandosi di leghe che comunque lavorano a freddo, ovvero ben al di sotto della temperatura di ricristallizzazione, la grana risulta fine in quanto ottenuta con una velocità di raffreddamento veloce, quale che sia la tecnologia con cui viene prodotto il pezzo, per fusione a cera o laser melting, con vantaggio per la resistenza meccanica della struttura metallica.

Le leghe di cobalto sono caratterizzate da elevate resistenza meccanica e rigidità; ciò deriva dalla natura cristallografica del cobalto e dall'effetto di rinforzo esercitato dal cromo, dal tungsteno presenti in soluzione solida nella matrice di cobalto, dalla eventuale formazione di carburi metallici, dall'affinamento del grano cristallino.

La resistenza alla corrosione è impartita dal cromo, grazie alla sua funzione passivante, coadiuvato da cobalto, dato che questo si ossida solo alle alte temperature.

Per quanto riguarda la percentuale dei due costituenti principali della lega oggetto di studio, essa è composta dal 60,5% di cobalto e dal 28% di cromo; la lega è pertanto strutturalmente una soluzione solida, come si può leggere nel diagramma di stato di Figura 2.2. data l'assenza di carbonio, in questo caso non si ha formazione di carburi. La lega è pertanto idonea, ai fini della resistenza alla corrosione sia chimica che elettrochimica, e della biocompatibilità che ne

deriva, a formare strutture metalliche per protesi dentarie.

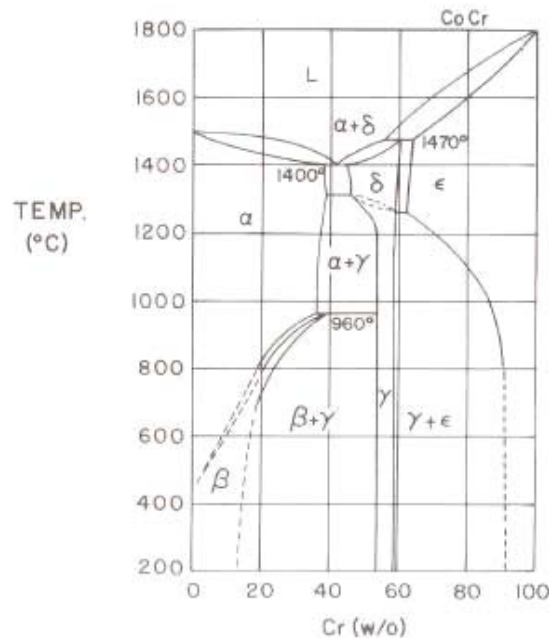


Figura 2.2. Diagramma di stato Co-Cr

Il contenuto di cromo, per fornire la resistenza alla corrosione grazie alla formazione di uno strato di ossido passivante superficiale deve superare il 20% e, nel contempo, cobalto e cromo formano una soluzione solida solo per percentuali in peso di Cr inferiori al 35%, come è possibile osservare dal diagramma di stato Co-Cr prima riportato.

La Dentaurem, casa produttrice delle leghe classe remanium[®] come quelle utilizzate nello studio, le descrive come segue: *“Leghe di nuova generazione di durezza relativamente bassa, idonee per tutte le attuali tecnologie di lavorazione, specificamente adatte ad applicazioni in metallo-ceramica grazie al basso coefficiente di espansione termica”* specificando che rappresentano un’alternativa economica alle leghe nobili pur nella massima biocompatibilità *“dimostrata con test di citotossicità eseguiti da istituti autonomi”*, le cui certificazioni sono disponibili a richiesta.

Per quanto riguarda le leghe remanium[®] star per fusione e remanium[®] star CL per laser-sintering impiegate nello studio, la Dentaurem precisa che sono indicate per ceramica grazie al basso CET, ad ampio spettro di utilizzo (fusione con le varie tecniche o fresaggio) e ben lavorabili (rifinitura, lucidatura) grazie alla durezza ridotta.

Si riporta di seguito la Tabella 2.1. con la composizione delle due leghe, che, come già detto, è identica:

Co	Cr	W	Si	Mn	Nb	N
60,5%	28%	9%	1,5%	≤ 1%	≤ 1%	≤ 1%

Tabella 2.1. *Composizione delle leghe Co-Cr Dentaurum remanium[®] star e remanium[®] star CL (Ni, Be, Ga: assenti)*

Per quanto riguarda le caratteristiche delle leghe, si osserva che, nonostante abbiano la stessa composizione, vengono forniti dati diversi fra le due riguardanti il limite elastico $R_{e 0,2}$, il modulo elastico E , la resistenza a trazione R_m e l'allungamento a rottura, mentre risultano avere gli stessi valori la durezza, le temperature di inizio e fine fusione, la densità ed il CET.

Va evidenziato, però, che i succitati valori sono stati forniti dal produttore Dentaurum nel primo caso (remanium[®] star), mentre quelli riguardanti la lega remanium[®] star CL sono stati elaborati dalla Hofmann, l'azienda che ha sviluppato la tecnologia del selective laser melting e che ha fornito l'attrezzatura alla Franco Suisse.

È evidente che le due tecnologie, fusione a cera persa e SLM, impiegate con leghe aventi stessa composizione, determinano diverse condizioni di solidificazione quanto a nucleazione ed accrescimento con diversi risultati per quanto riguarda le proprietà meccaniche (v. valutazioni riportate più avanti).

I dati in questione sono riportati nelle due tabelle che seguono (2.2 e 2.3), dalle quali si può effettuare il confronto.

Limite elastico $R_{e 0,2}$	620 MPa
Modulo elastico E	190 GPa
Resistenza a trazione R_m	845 MPa
Allungamento a rottura	10,2%
Durezza Vickers	280 HV 10
Temperatura di inizio fusione	1320 °C
Temperatura di fine fusione	1420 °C
Densità	8,6 g/cm ³
CET (tra 25 e 500°C)	14,1 x 10 ⁶ K ⁻¹

Tabella 2.2. *Dati tecnici della lega Co-Cr Dentaurum remanium[®] star (per fusione e colata)*

Limite elastico $R_{e0,2}$	635 MPa
Modulo elastico E	230 GPa
Resistenza a trazione R_m	1030 MPa
Allungamento a rottura	10 %
Durezza Vickers	280 HV 10
Temperatura di inizio fusione	1320 °C
Temperatura di fine fusione	1420 °C
Densità	8,6 g/cm ³
CET (tra 25 e 500°C)	14,1 x 10 ⁶ K ⁻¹

Tabella 2.3. Dati tecnici della lega Co-Cr Dentaurum remanium® star CL

Come si vede, sostanzialmente per la versione CL (tecnica SLM), risultano incrementati il limite elastico (+ 2,5%), il modulo elastico (+ 21%) e la resistenza a trazione (+ 22%).

Un altro aspetto importante da evidenziare è che le schede tecniche delle leghe indicano la non necessità di ossidazione prima della ceramizzazione.

Considerata l'importanza dello strato di ossido per l'unione fra lega e ceramica, lo scrivente si è messo in contatto con la Casa costruttrice riferendo di stare conducendo un'esperienza sulla metallo-ceramica con l'impiego delle leghe in questione, di aver rilevato nelle caratteristiche tecniche che esse non necessitano di ossidazione e di ritenere che, invece, lo strato di ossido sia essenziale per garantire un buon legame tra lega e ceramica, chiedendo quindi chiarimenti come sia garantita l'adesione fra i due materiali in questo caso, ipotizzando perciò il verificarsi dell'ossidazione in fase di cottura dell'opaco (che in questo caso deve avvenire senza vuoto).

L'ipotesi dello scrivente ha trovato conferma nella risposta della Dentaurum, che ha riferito testualmente:

“Come per le altre leghe in Co-Cr, anche remanium® star durante il suo surriscaldamento, crea in superficie uno strato di ossido, necessario per ottenere una sicura connessione tra la ceramica e il metallo. Tuttavia, lo strato di ossido non deve essere troppo spesso, in quanto ciò potrebbe causare fratture all'interno dell'ossido stesso. Durante la prima cottura di opaco, la lega remanium star forma un sufficiente strato di ossido che il sottovuoto nel forno non impedisce, in quanto si tratta piuttosto di un'atmosfera di aria diluita. Una cottura di ossidazione può, se desiderato, essere eseguita comunque preventivamente per controllare eventuali difetti di fusione. Poi, però, l'ossido deve essere rimosso prima della cottura della porcellana. Oltre alla pulitura ed alla sabbiatura con ossido di alluminio (ca. 125 µm) non

sono necessarie ulteriori lavorazioni. Le cotture della ceramica possono essere svolte senza particolari accorgimenti.”

L'ossidazione è quindi, come previsto, comunque presente e necessaria.

Relativamente all'ossidazione degli elementi in lega, si osserva che generalmente il cobalto reagisce con l'aria solo ad alta temperatura, quando a causa della reazione tra cobalto e l'ossigeno atmosferico si forma l'ossido Co_3O_4 ; se viene portato al di sopra dei 900°C , la sua forma ossidata ha valenza 2 e l'ossido che si forma è il CoO .

Anche il cromo forma diversi ossidi: CrO , Cr_2O_3 , CrO_2 , CrO_3 ; l'ossido Cr_2O_3 , fra tutti quelli ricordati, è il più stabile, e perciò gli altri tendono a trasformarsi in esso se vengono lasciati a contatto dell'aria o riscaldati; tale ossido è anche quello che conferisce alla lega la resistenza alla corrosione grazie al fenomeno della passivazione.

Infine, il produttore segnala che può essere impiegata qualsiasi ceramica, purché dell'area CET.

2.2 La ceramica

Le riabilitazioni protesiche in metallo-ceramica non hanno solo lo scopo di ristabilire una funzionalità perduta (occlusione e fonetica), ma anche di ricreare un'estetica accettabile.

La ceramica per strutture in metallo-ceramica appartiene al gruppo delle ceramiche a bassa temperatura di cottura (mediamente 900°C) ed ha una microstruttura che la distingue dalle altre ceramiche in quanto richiede la citata coordinazione con il metallo in termini di CET, dato che la dilatazione termica della massa ceramica dipende da quella delle particelle cristalline che essa contiene.

Infatti, il materiale impiegato per i rivestimenti estetici in metallo-ceramica è una struttura bifasica definita vetro-ceramica, costituita cioè:

- da una matrice vetrosa, di origine feldspatica (ancora oggi il 90% delle ricostruzioni protesiche in metallo-ceramica prevede l'utilizzo di ceramiche a base feldspatica) oppure, come per la ceramica impiegata nello studio, ottenuta da ossidi di sintesi;
- da fasi cristalline di diversa natura, quali silice, allumina, leucite, disilicato di litio, fluoroapatite, mica.

La fase vetrosa, con strutture tetragonali SiO_4^{4-} disposte disordinatamente, è determinante per la temperatura di sinterizzazione in quanto rappresenta il fondente, la fase cristallina, costituita da piccoli cristalli di ossidi, ha funzione di rinforzo e di modifica delle proprietà ottiche (ad es. il citato CET, l'opacizzazione, ecc.).

Nel nostro caso, la ceramica utilizzata denominata Carmen[®] CCS (Compact Ceramic System)

è una vetro-ceramica sintetica a base di leucite¹ per stratificazione su strutture metalliche, è prodotta dalla Dentaurum S.p.A.. possiede un CET $\alpha = 12,0 \times 10^{-6}/K$ a $25\text{ °C} \div 500\text{ °C}$ ed è quindi perfettamente compatibile con leghe ceramizzabili non preziose con intervallo CET $\alpha = 13,9 \times 10^{-6}/K \div 15,1 \times 10^{-6}/K$ nel medesimo intervallo di temperatura.

La sua composizione chimica è costituita da: SiO_2 ca. 60%, Al_2O_3 14÷16%, K_2O 9÷12 %, Na_2O ed altri ossidi 8÷11%.

Dal punto di vista strutturale è al 50% microcristallina, il resto è fase amorfa.

È prodotta dalla stessa ditta Dentaurum, produttrice delle leghe utilizzate (e che ha già studiato la compatibilità fra i due componenti), è conforme agli standard EN ISO 9693 e EN ISO 6872 (tipo I) e viene fabbricata in accordo con il sistema di qualità aziendale secondo UNI EN ISO 9001 e UNI EN ISO 13485.

La stabilità del materiale è costante grazie alla costanza del CET, anche in caso di svariate cotture; la stabilità di forme e spigoli è elevata, quindi non si hanno arrotondamenti in fase di sinterizzazione. Per quanto riguarda quest'ultima, il programma di cottura del sistema Carmen CCS limita l'usura del forno per ceramica in quanto la durata complessiva dei vari cicli di riscaldamento è stata ottimizzata per consentire un notevole risparmio in termini di tempo, aumentando in tal modo la produttività; grazie all'elevata temperatura iniziale (550 °C) ed alla rapidità di salita del forno (65 K min^{-1}) è possibile completare rapidamente la struttura di metallo-ceramica; non è necessario il raffreddamento lento della struttura e la bassa temperatura di cottura delle varie masse degli strati preserva le leghe da sollecitazioni di origine termica, critiche per la stabilità dimensionale. Le sperimentazioni non hanno evidenziato decomposizioni termiche con operazioni di sinterizzazione corrette.

Nelle esperienze condotte per l'elaborazione della tesi, relativamente alla ceramizzazione dei provini la stratificazione della parte ceramica dei provini è stata costituita da:

- opaco universale in pasta: vetro-ceramica sintetica leucitica in polvere costituita da SiO_2 ; Al_2O_3 , K_2O , Na_2O , CaO , B_2O_3 , MgO , F, opacizzanti (ZrO_2) e pigmenti; con pasta base composta da alcoli polivalenti (glicoli), olio di silicio² ed additivi;
- dentina: vetro-ceramica sintetica leucitica in polvere costituita da SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O ,

¹ È un allumosilicato di potassio, $\text{K}(\text{AlSi}_2\text{O}_6)$, minerale polimorfo che a bassa temperatura si presenta in una fase tetragonale con la forma esterna cubica del trapezoedro; i cristalli sono otticamente birifrangenti e costituiti da un minutissimo aggruppamento di lamelle geminate polisinteticamente in modo tale da simulare una simmetria monometrica; è frequente in rocce eruttive basiche sotto forma di in cristalli o granuli di varie dimensioni.

² Serve per poter meglio plasmare e stendere lo strato di ceramica con la cui polvere viene impastata, controllandone la viscosità; è monometilsilanetriolo (MMST), la cui molecola è simile a quella dell'acido orto-silicico, in cui un gruppo idrossido è stato sostituito da un gruppo metile; essa presenta una polarità ed una zona neutra, per cui è parte idrofila e parte idrofoba, ovvero è come un olio; alla cottura diventa parte integrante della ceramica (Si), perdendo la parte organica.

Na_2O , Li_2O , CaO , BaO , MgO , B_2O_3 , opacizzanti (SnO_2 , CeO_2 , ZrO_2) e pigmenti;

- liquido di modellazione: acqua distillata, alcoli polivalenti, additivi.

Tali prodotti sono muniti di certificazioni CE 0483; EN ISO 9693, EN ISO 6872.

L'opaco, che ha anche lo scopo di mascherare il colore della lega e conferire la base cromatica al restauro estetico, è importante soprattutto perché deve garantire un legame ottimale con la struttura metallica (si veda quanto riportato alla fine del paragrafo precedente riguardo a quest'ultima).

L'applicazione del primo strato molto sottile di opaco è una fase fondamentale del procedimento, nella quale viene determinata in larga misura la qualità del legame.

Come descritto più avanti, nella fase iniziale della ceramizzazione dei provini è stato applicato un primo sottilissimo strato perfettamente aderente alla lega, seguito da uno strato di opaco con identiche caratteristiche chimico-fisiche ed intimamente connesso con il primo, con la funzione essenziale, come premesso, di formare gli ossidi adesivi necessari a sostegno del legame chimico con realizzazione di aree ceramiche sulla superficie metallica e rafforzamento della ritenzione per la ceramica stessa.

Capitolo 3

La biocompatibilità dei costituenti della metallo-ceramica

La II International Consensus Conference on Biomaterials (Chester, UK, 1991) ha stabilito che *“Un biomateriale è un materiale che si interfaccia con i sistemi biologici per valutare, trattare, aumentare o sostituire un qualunque tessuto, organo o funzione dell’organismo.”*

I biomateriali hanno quindi lo scopo di sostituire o integrare tessuti ed organi, non più attivi dal punto di vista funzionale o metabolico, danneggiati da eventi patologici o traumatici, per cui le prestazioni dei materiali impiegati in campo medico sono valutate in base alla loro biofunzionalità e biocompatibilità; la prima si riferisce alle proprietà che una protesi deve avere per riprodurre una certa funzione, la seconda alla capacità della protesi di continuare a svolgere quella funzione ed è intrinsecamente connessa alle interazioni tra i biomateriali ed i tessuti con cui vengono a contatto.

È indubbio che la biocompatibilità di qualsiasi materiale destinato ad una ricostruzione protesica è fondamentale e non permette compromessi. Bisogna, però, prima chiarire bene cosa si intende per biocompatibilità.

Fino a tempi abbastanza recenti, la biocompatibilità è stata definita semplicemente come assenza di tossicità; attualmente, il termine ha assunto un significato più pregnante intendendo con essa, oltre all’ovvia assenza di nocività, la tolleranza dei tessuti nei confronti dei materiali ovvero la loro capacità di svolgere correttamente tutte le proprie funzioni, in un’applicazione specifica, inducendo una risposta adeguata da parte dell’ospite.

I notevoli sviluppi delle conoscenze in ambito clinico e biologico hanno portato allo sviluppo di materiali concepiti specificamente per applicazioni in ambito biomedico.

Quello dei biomateriali, intesi in senso lato, è probabilmente uno dei comparti della scienza dei materiali in cui si è assistito alle innovazioni più interessanti.

Ogni biomateriale provoca una risposta biologica dell’organismo con cui viene a contatto e quest’ultimo determina a sua volta un processo di attacco nei confronti del materiale. Si parla quindi di doppia interazione tra i due sistemi.

In realtà, il biomateriale non è bioinerte in quanto l’organismo umano può attivare nei confronti di situazioni ritenute dannose vari meccanismi di difesa consistenti in sequenze di processi regolati da equilibri di tipo attivazione/inibizione.

Tali meccanismi di difesa, pur vitali, costituiscono il principale ostacolo all’applicazione di

protesi, interpretate dall'organismo come un attacco esterno, specificamente con riferimento al materiale con cui sono costruite, non riconosciuto dall'organismo stesso.

Se il materiale viene accettato dall'organismo con una reazione adeguata, possiamo parlare di biocompatibilità del materiale, che deve conservarsi tale per tutto il tempo in cui la protesi è applicata.

La biocompatibilità di un materiale destinato alla realizzazione di un dispositivo medico non permette alcun compromesso ed è un parametro indicante la capacità di una sostanza di non nuocere all'organismo.

Tale fattore risulta quindi molto importante nella produzione di materiali usati per la costruzione di protesi e ne consegue che lo studio delle caratteristiche di una matrice biologica risulta essere di notevole importanza, per cui si effettuano studi su colture di cellule utilizzate estensivamente per valutare la biocompatibilità dei materiali per uso protesico.

In linea di massima, i materiali metallici presentano scarsa biocompatibilità e tendenza alla corrosione in ambiente fisiologico, mentre i materiali ceramici mostrano una buona biocompatibilità ed un'elevata inerzia chimica.

L'ISO (International Organization for Standardization) è l'organizzazione mondiale che ha il compito di definire le norme tecniche per un determinato ente, mediante la convocazione di comitati tecnici; pur considerato che non esiste materiale impiantabile che non causi alcuna reazione da parte dell'organismo umano, l'esperienza clinica nel lungo termine ha dimostrato che, in condizioni opportune, il livello di risposta biologica può essere ritenuto accettabile; tali condizioni sono stabilite dalle normative ISO 5832-2 e 5832-3, contenenti le caratteristiche che il materiale in esame deve possedere per non indurre danno al paziente e le informazioni su come svolgere i corrispettivi test.

3.1 La biocompatibilità della lega

Nel caso dei metalli, la biocompatibilità è connessa al problema della corrosione in presenza di fluidi organici con perdita di materiale metallico sotto forma ionica e contaminazione dei tessuti biologici in quanto il corpo umano è assimilabile ad una soluzione acquosa con temperatura attorno ai 37°C e pH medio di circa 7,4, molto ossigenata, contenente ioni cloruro oltre ad un'elevata percentuale di composti organici ed inorganici, per cui è di fatto un buon elettrolita, con conseguenti rischi di corrosione chimica ed elettrochimica e, quindi, di dispersione di ioni metallici nell'organismo.

Il grado delle risposte alla presenza di metalli da parte dei tessuti varia secondo la natura fisica e chimica degli impianti.

I metalli puri, tranne quelli nobili, tendono a produrre una reazione severa; questo può essere correlato allo loro stato di alta energia, ovvero di elevata energia libera, che tende ad abbassare con fenomeni ossidativi.

La reazione tissutale al metallo non nobile è minima se esiste uno strato di ossido che ricopra integralmente il metallo stesso; questo ossido dev'essere tenace e resistere all'ulteriore diffusione di ioni metallici e di gas (O_2) all'interfaccia e deve risultare perciò inerte.

Le leghe metalliche resistenti alla corrosione, come quelle al cobalto-cromo in esame, hanno un effetto simile sui tessuti, una volta che esse sono passivate.

I metalli presentano quindi, dal punto di vista teorico, scarsa biocompatibilità, ma bisogna vedere l'aspetto pratico ovvero se effettivamente possono rappresentare un rischio per la salute.

Eccettuati quelli nobili, più biocompatibili ma con modeste proprietà meccaniche, i materiali metallici più utilizzati come biomateriali sono gli acciai inossidabili, le leghe di cromo-cobalto e le leghe di titanio.

Tali leghe presentano infatti delle proprietà meccaniche che rendono possibile la realizzazione di protesi in grado di sopportare carichi elevati con sezioni limitate e ben si prestano a risolvere problemi legati alla sostituzione di tessuti duri quali ossa e denti.

Si osserva che i metalli non inducono risposta umorale e, quindi, produzione di anticorpi contro di essi; non è perciò possibile valutare l'immuno-compatibilità soggettiva a questi elementi effettuando un titolo anticorpale o utilizzando simili metodiche di rilevazione.

Recentemente, per valutare le caratteristiche del sito biologico in cui impiantare una protesi dentale, è stata proposta una nuova tecnica spettro-fluorimetrica basata sull'utilizzo di due traccianti fluorescenti che marcano degli immuno-coniugati. Su colture di cellule ossee prelevate dalla mandibola, l'indagine è diretta a determinare le quantità di osteocalcina e collagene tipo I secrete dalle suddette cellule nella matrice extracellulare.

Tali parametri sono utili per determinare la biocompatibilità di un materiale. Dopo isolamento e caratterizzazione, le cellule vengono poste sulla superficie di dischi del materiale da testare, segue l'applicazione di un primo anticorpo e successivamente di un anticorpo marcato, quindi, dopo l'eccitazione ottica dei due coloranti, viene effettuata l'analisi misurando con uno spettrofluorimetro il segnale di fluorescenza emesso dalle molecole nella matrice extracellulare sulla superficie dei dischi.

La misura presenta il vantaggio di essere indipendente dalle caratteristiche della superficie del materiale in esame e permette un'accurata e precisa valutazione della risposta dei campioni biologici interessati verso il materiale metallico da impiantare.

La spettrofluorimetria ha permesso di facilitare gli studi sulla biocompatibilità, superando

alcuni problemi tecnici relativi alla quantificazione di parametri biologici coinvolti in relazioni cellula-materiale, per di più con risparmio di tempo e di costi.

Con riferimento alla lega in esame, vi sono certificati di biotollerabilità, rilasciati da Istituti autonomi, attestanti che su tale prodotto sono stati eseguiti test secondo le normative:

- ISO 10993-5 e USP (United States Pharmacopeia) XXVII Ed. 2004, dai quali risulta di assenza di citotossicità;
- ISO 10993-10, secondo cui non vi sono reazioni intracutanee né vi sono effetti di sensibilizzazione allergica.

Dal canto suo, l'Istituto Superiore di Sanità, Organismo notificato N° 0373 – Sezione presso il Dipartimento AMPP ha rilasciato attestazioni che tali leghe sono conformi alla Direttiva Europea 93/42/CEE, documento che riporta i criteri generali da utilizzare nella progettazione e realizzazione di alcune categorie di dispositivi medici.

Effettuando un esame del comportamento dei singoli metalli costituenti le leghe in questione (delle quali si ribadisce l'identica composizione), per quanto già riferito relativamente alla biocompatibilità dei metalli puri in generale, si deve osservare che anche molti metalli presenti nelle leghe nobili possono presentare aspetti problematici pure gravi dal punto di vista della biocompatibilità se assimilati dall'organismo in dosi elevate ed in condizioni particolari; si citano fra gli altri il platino, che può causare alterazioni del DNA, danni all'intestino ed ai reni e può essere cancerogeno; il palladio, altamente tossico e pure potenzialmente cancerogeno; l'argento, che può dare difficoltà respiratorie, allergie della pelle e, se estremamente concentrato, coma e morte; il rame, che può provocare danni alle prime vie respiratorie, alla bocca, agli occhi, al fegato, al cervello ed ai reni; l'indio, con possibili danni a cuore, reni e fegato; il rodio ed il rutenio, anch'essi potenzialmente tossici e cancerogeni.

Si evidenzia che in ogni caso i concetti di tossicità e rischio sono funzioni del grado e del modo di assunzione.

Viceversa, non è detto che i metalli costituenti le leghe non nobili siano necessariamente non biocompatibili, anzi molti di essi risultano indispensabili per il corpo umano, come ad esempio il ferro, fondamentale per il sangue, o il calcio, indispensabile per le ossa.

Per quanto riguarda la specifica biocompatibilità dei due metalli base costituenti la lega in esame, si osserva quanto segue.

Il cobalto, principale costituente della lega impiegata (60,5%), è presente in molti organismi viventi, compresi gli esseri umani. La sua importanza biologica è dimostrata dalla sua presenza nell'indispensabile vitamina B12, cui si lega permettendo la sintesi nella flora intestinale, e come oligoelemento necessario per la crescita di molte piante. È contenuto in

vari alimenti, fra i quali si citano formaggio, latte, uova, albicocche, ciliegie, fichi, pere, barbabietola, cavolo, pomodoro, radicchio, carne e fegato di manzo.

Esso attiva numerosi processi metabolici ed enzimi, interviene nella formazione dei globuli rossi e dell'emoglobina, è necessario per il corretto funzionamento delle cellule dell'organismo, prende parte al meccanismo della fecondità, si rivela indispensabile per l'accrescimento ed il mantenimento del peso corporeo, esercita un'azione antitossica, previene l'anemia.

La sua carenza evidenzia aspetti patologici quali sanguinamento delle mucose, debolezza, nausea, inappetenza, formicolio agli arti, problemi di equilibrio, anemia.

Problemi per la salute si presentano anche se, viceversa, viene assunto in concentrazioni troppo elevate causando eccessivo aumento dei globuli rossi, alterazione delle pulsazioni cardiache, ingrossamento della tiroide, intorpidimento delle estremità degli arti, pallore, stanchezza, disturbi intestinali.

Il cobalto ha una buona resistenza alla corrosione in atmosfera (non reagisce con l'aria, se non ad alta temperatura), in acqua, in soluzioni di acidi non ossidanti e un'eccellente resistenza in ambienti alcalini. In generale, la presenza di cobalto metallico in una lega ne migliora la resistenza alla corrosione nella maggior parte degli ambienti aggressivi.

L'altro principale costituente della lega, secondo per presenza ma non per importanza, è il cromo, presente nella lega oggetto di studio nella misura del 28%.

È risaputo che esso è fondamentale per la produzione degli acciai inossidabili, impiegati anche per la produzione di oggetti di uso domestico, ma è anche nota la nocività del cromo esavalente, molto pericoloso per la salute e cancerogeno. Il cromo metallico e i composti del cromo trivalente non sono normalmente considerati pericolosi per la salute; lo stato di ossidazione +3 è il più stabile; solo in certe condizioni il cromo trivalente può ossidarsi a cromo esavalente. A partire dal 1° luglio 2006 è diventata obbligatoria la Direttiva della Comunità Europea 2002/95/CE che vieta l'utilizzo di cromo esavalente come componente nei rivestimenti anticorrosione.

Mentre è indubbia la pericolosità del cromo esavalente, ne è privo quello trivalente, che è addirittura presente come componente di integratori alimentari.

Un esempio è dato dal cromo picolinato³, derivato dal cromo III e dall'acido picolinico, composto che dovrebbe prevenire o curare il deficit di cromo.

L'azione del cromo in ambito biologico è controversa: alcune indagini sostengono che l'integrazione di cromo nella forma picolinata sia sicuro anche in alti dosaggi e riduca la

³ Composto di coordinazione del Cromo trivalente e dell'acido picolinico (derivato piridinico con un gruppo carbossile in posizione 2, con formula bruta $C_6H_5NO_2$).

insulino-resistenza nei diabetici; altri studi invece escludono che vi sia associazione tra il cromo e la concentrazione di glucosio o insulina per i non-diabetici e che siano dubbi i risultati delle ricerche riguardanti i soggetti diabetici; e ancora, altre ricerche cliniche ritengono che il cromo picolinato possa provocare danni al DNA e mutazioni genetiche rispetto ad altre forme di cromo trivalente; questi studi vengono a loro volta contestati da ricerche secondo le quali il cromo picolinato non è mutageno o cancerogeno, con un ampio margine di sicurezza.

Anche per quanto riguarda il cromo in sé (metallico e nello stato di ossidazione III), vi sono ampi dibattiti, anche se con risultati meno contrastanti; alcuni studi hanno portato a concludere che il cromo trivalente è un oligo-nutriente essenziale, necessario per il corretto metabolismo degli zuccheri nel corpo umano: una carenza di cromo influenza la capacità dell'insulina di regolare il livello di glucosio nel sangue, ma anche che le deficienze di questo elemento sono estremamente rare e osservate esclusivamente nei pazienti ospedalizzati con diete restrittive a lungo termine.

Allo stato attuale è accertato che il cromo, a differenza di altri metalli quali ferro, zinco, selenio, ecc., non è stato trovato in alcuna metallo-proteina attiva, per cui non se ne conoscono le basi biochimiche, ma viene comunque ritenuto una sostanza nutriente essenziale per gli esseri umani tanto che la sua scarsità può causare disturbi al cuore (interrompendo il metabolismo dello zucchero), problemi al metabolismo e diabete, pur non essendoci accordo neppure su tale punto. Viceversa, l'assorbimento di una quantità eccessiva di cromo (III) può causare anche problemi di salute.

Risultati contrastanti di studi sulla sua tossicità impediscono di determinare il valore massimo di questa; ad esempio, il gruppo E.V.M. di esperti sulle vitamine e minerali del Regno Unito ha quantificato non tossica una dose di 0,15 mg/kg di peso corporeo / giorno di cromo (III), mentre l'O.M.S. ha fissato il limite alla supplementazione di cromo a 250 µg / giorno.

Per quanto riguarda la cancerogenicità del cromo trivalente, secondo il National Toxicology Program (NTP) degli U.S.A. non vi sono prove sufficienti a definirlo tale (mentre, come si è detto, essa risulta provata per il cromo esavalente).

L'ente internazionale per ricerca sul cancro (IARC) ha classificato il cromo metallico ed i relativi composti trivalenti all'interno del gruppo 3 (agente non classificabile quanto per cancerogenicità per gli esseri umani).

Dal canto suo l'American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH) ha classificato il bicromato di potassio metallico ed i suoi composti trivalenti come A4, cioè non classificabili come agente cancerogeno per l'uomo.

Infine, secondo l'Occupational Safety & Health Administration (OSHA), il cromo trivalente

non e' ordinato come agente cancerogeno (29 CFR Subpart 1910 Z).

Va osservato che si può essere esposti al cromo con la respirazione, mangiando o bevendo ed attraverso il contatto della pelle con cromo o composti di cromo e che il consumo di alimenti che contengono cromo trivalente e' la via principale di sua assunzione di cromo visto che è presente naturalmente in carni, verdure, frutta, lieviti e farinacei; inoltre, negli alimenti contenuti a lungo in contenitori d'acciaio inossidabile, la concentrazione di cromo può aumentare senza alcuna conseguenza per la salute.

Tornando alla biocompatibilità della lega in questione (a questo punto, si può parlare di una sola lega, vista l'identica composizione della remanium star e della remanium star CL), considerato:

- che in metallurgia il cromo produce immediatamente uno strato sottile di ossido protettivo per se stesso e per le leghe di cui fa parte (passivazione) e che in tale ossido (Cr_2O_3) il metallo è trivalente,
- che tale ossido è molto stabile e che, quindi, la possibilità di rilascio di ioni è alquanto ridotta,

per quanto esposto circa la sua accettabilità clinica, si può ritenere sicura la sua presenza riguardo alla biocompatibilità.

In sostanza, le leghe contenenti cromo si passivano grazie ad esso, ricevendo così una notevole resistenza alla corrosione, prevenendo in questo modo che altri ossidanti raggiungano il materiale. Da tale resistenza deriva, ovviamente, la minima dispersione ionica nell'organismo e, di conseguenza, la buona biocompatibilità.

Il terzo costituente, in ordine alla concentrazione, della lega Dentaurum Remanium Star è il tungsteno, presente per il 9%; contribuisce alla rigidità (ha un elevato modulo elastico) ed alla resistenza al creep (ha altissima temperatura di fusione). Esso ha una ottima resistenza alla corrosione: molti acidi non lo attaccano ed è stabile in soluzione alcalina, purché non contenga agenti ossidanti. Anche sul tungsteno metallico si forma uno strato protettivo di ossido all'aria.

In sostanza, tale metallo è chimicamente inerte, biocompatibile ed ipoallergenico, come attestato da pratiche chirurgiche.

Relativamente al silicio (1,5%), non c'è molto da dire: appartenente allo stesso gruppo del carbonio (assieme al quale è l'elemento più capace di creare composti), è indispensabile per l'accrescimento delle ossa, è presente nel pane e nei cereali; può essere considerato il più vicino all'organismo umano dopo i quattro elementi fondamentali (C, H, O, N).

La biocompatibilità del silicio è stata negli ultimi anni molto studiata ed è ora possibile affermare che essa è garantita.

Con riguardo agli altri tre elementi della lega in esame, presenti in percentuali inferiori all'1%, manganese, niobio ed azoto, si riferisce che:

Il manganese è un oligo-nutriente essenziale nel metabolismo di tutti gli organismi viventi; vari enzimi e polipeptidi contengono manganese, ma il suo ruolo esatto non è ancora stato compreso completamente, e la ricerca medica sta valutando gli effetti connessi ad un eccesso o ad un deficit di manganese nel corpo umano; come accennato sulla tossicità delle quantità assunte, risulta che dosi eccessive possono risultare nocive per il sistema polmonare ed il sistema nervoso centrale. È presente in cereali integrali, frutta secca, radici, tuberi, frutta, vegetali senza foglia, carne, pollame, pesce. Si ossida lentamente all'aria, ma viene protetto dalla passivazione del cromo.

Il Niobio è molto reattivo con l'ossigeno, ma se esposto all'aria forma un ossido molto stabile; è fisiologicamente inerte e ipoallergenico ed è stato testato per essere usato in impianti clinici.

L'azoto, che migliora la resistenza della lega alla corrosione in presenza del cloruro di sodio, è costituente fondamentale delle molecole organiche più importanti dal punto di vista biochimico (DNA, proteine, alcune vitamine), per cui la biocompatibilità del costituente non è in discussione.

In definitiva, fermo restando quanto riferito sulla risposta dell'organismo alla presenza di metalli, la lega Co-Cr oggetto del presente studio si mostra adeguatamente biocompatibile; l'intollerabilità a questa lega risulta estremamente rara se vengono rispettate le indicazioni d'uso, salvo che, in caso d'insorgenza di reazioni ad uno specifico elemento contenuto nella lega, per cui, per motivi di sicurezza, se ne sconsiglia l'uso.

In generale, per le leghe in Co-Cr esistono studi clinici pluriennali che confermano la loro complessiva biocompatibilità e che la tollerabilità si basa sulla formazione di ossidi stabili.

Si riportano, infine, i pareri di due autorevoli clinici odontoiatrici: *“Considerando la letteratura mondiale le reazioni allergiche sono delle assolute rarità.”* (Herrmann, J. S.); *“Riguardo alle leghe dentali cromo-cobalto finora non sono presenti risultati che facciano supporre l'esistenza di una tossicità locale o sistematica.”* (Siebert, J. S.).

Per quanto riguarda le leghe impiegate nella sperimentazione, la biocompatibilità è stata accertata con i test:

- L 929-Proliferation acc. to EN ISO 10993-5, -12, ISO 9363-1, LM SOP 4-06-01 secondo il quale non c'è liberazione di sostanze attive tossiche;
- Corrosion resistance, static immersion test acc.to EN ISO 10271, dal quale risulta una liberazione di ioni pari a $3,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \times 7\text{d}$ a fronte di un massimo ammesso di $200 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \times 7\text{d}$ della norma EN ISO 22674: come si vede, il valore di immissione è bassissimo,

ulteriore indice della buona biocompatibilità, al di là dei singoli componenti.

3.2 La biocompatibilità della ceramica

Per questo componente della metallo-ceramica il problema sostanzialmente non si pone: come riferito con riguardo alla risposta dell'organismo che mostra una reazione nettamente più blanda di fronte agli ossidi rispetto ai metalli allo stato fondamentale, considerato che i materiali ceramici per protesica dentale, costituiti da miscele di ossidi, sono sostanzialmente inerti e perciò in grado di sopportare l'interazione anche con ambienti chimici estremamente aggressivi, fermo restando che si tratta comunque di ossidi di metalli non problematici dal punto di vista della biocompatibilità.

Sono quindi del tutto estranei ai problemi di corrosione che tipicamente caratterizzano i metalli ed è garantita la possibilità di produrre strutture inerti, in grado di non contaminare i tessuti.

La ricopertura delle leghe metalliche con strati ceramici permette di combinare la resistenza meccanica dei metalli e l'inerzia chimica dei ceramici, consentendo di sviluppare protesi idonee ad operare nelle condizioni più severe.

La ceramica possiede perciò naturalmente una buona biocompatibilità per la sua inerzia chimica, sia che si tratti di ceramiche feldspatiche quanto di ceramiche ibride ottenute partendo da miscele di ossidi ottenuti per sintesi. Il lungo impiego clinico ne comprova la biocompatibilità ed i test condotti su queste ceramiche non hanno evidenziato alcun potenziale citotossico.

I materiali ceramici per impieghi biomedici si classificano in inerti ed attivi e tale suddivisione tiene conto dell'interazione che ci può essere tra ceramico e ambiente fisiologico. I primi non inducono né subiscono alterazioni chimiche o biologiche a causa del contatto, mentre i secondi inducono nei tessuti biologici una risposta con l'instaurazione di processi chimici e biologici all'interfaccia (ad esempio, la rigenerazione ossea).

In entrambi i casi, i ceramici contengono elementi che sono naturalmente presenti nel corpo umano e quindi un loro deterioramento, inteso come reazione con l'ambiente biologico, non produce sostanze nocive, ma ioni che possono venir assorbiti e rielaborati dall'organismo.

Entrambe le classi di ceramici vengono impiegate per rivestimenti di altri componenti, sia ceramici che metallici.

In particolare, nel caso in esame la composizione della ceramica Dentaurum CeraMotion scelta per la sperimentazione mostra che l'aspetto della purezza e della qualità dei costituenti in funzione della biocompatibilità è stata presa nella massima considerazione da parte del

produttore, in modo da garantire la massima performance nei test di citotossicità e mutagenicità.

Trattandosi di una ceramica ibrida, nella quale cioè parte degli ossidi è di sintesi, la composizione è stata formulata in modo da escludere la presenza di ossidi di elementi pericolosi (come ad esempio il piombo o il cadmio, tossici) o radioattivi (come, l'uranio) con la conseguenza che la radioattività di questa ceramica, pari a qualche mBq/g resta di gran lunga al di sotto del valore massimo di 1 Bq/g U 238 previsto dalla Norma ISO 6872.

Allo stesso modo, la solubilità chimica delle ceramiche dentali in generale è molto bassa, sempre molto inferiore al limite di 100 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ indicato dalla norma ISO 9693. Nel caso della vetro-ceramica CeraMotion ha mostrato valori di 35 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ per la dentina e 25 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ per l'opaco, talmente bassi da garantire praticamente la costanza nel tempo delle sue proprietà chimico-fisiche e, soprattutto, che risulta insignificante il rilascio di componenti della ceramica nel corpo umano.

Si osserva che la Scheda di dati di Sicurezza conforme alla direttiva 91/155/CEE riguardante la ceramica impiegata nella sperimentazione segnala che il prodotto non è soggetto ad etichettatura secondo le direttive CEE e le corrispondenti normative nazionali e che per quanto riguarda la Classe di pericolosità per le acque (WGK) essa risulta insolubile in acqua e materiale non inquinante delle acque.

In sostanza, dal materiale ceramico non si attendono né reazioni tissutali (irritazioni, reazioni allergiche) né altre alterazioni di tipo patologico.

Capitolo 4

Gli studi sul legame metallo-ceramica

Sul legame metallo-ceramica sono stati effettuati numerosi studi che hanno portato a varie teorie volte a chiarirne la natura, anche se alcuni aspetti restano tuttora sconosciuti; la letteratura scientifica internazionale ha proposto parecchi lavori che hanno cercato di focalizzare l'attenzione sulle caratteristiche chimiche e fisiche all'interfaccia fra lega metallica e vetroceramica, ma pochi lavori hanno fornito indicazioni sui meccanismi dell'adesione e sui metodi da utilizzare per ricavare dati significativi.

Le ricerche si sono concentrate soprattutto sul legame chimico all'interfaccia ottenuto tramite uno strato di ossido sulla lega, fondamentale per l'adesione fra le due fasi, e sulla ritenzione micro-meccanica.

In particolare, sono stati studiati gli elementi in lega capaci di formare ossidi pur avendo una velocità di dissoluzione nel materiale ceramico abbastanza bassa da impedire la scomparsa dell'ossido stesso durante la sinterizzazione della ceramica.

Vari tipi di prove sono state proposte per valutare la resistenza dell'unione fra metallo e ceramica; alcuni test sono focalizzati sulla resistenza dell'accoppiamento in funzione degli sforzi applicati al campione di prova; altre prove sono state basate sulla resistenza allo shock termico. Ovviamente, anche i campioni di prova sono stati diversamente strutturati in funzione delle prove progettate.

Per quanto riguarda le sollecitazioni meccaniche di prova, è stata ovviamente esclusa la semplice compressione e sono state considerate sollecitazioni semplici o composte per i seguenti test:

- di trazione, nel quale il campione di prova, formato da due barre metalliche unite alle estremità tramite uno strato di ceramica, è sottoposto a trazione; i problemi di allineamento tra le parti del provino determinano anomale distribuzioni delle tensioni, per cui l'esame fornisce dati problematici;
- di taglio, nel quale però si può avere non solo delaminazione, ma anche diramazione della cricca attraverso la ceramica con incremento della sollecitazione necessaria per il distacco dei due costituenti; ne consegue che anche questa prova risulta insicura; talvolta, i provini hanno assunto una conformazione di un cilindro metallico con la ceramica adesa internamente e sollecitata da un punzone mentre il cilindro è stato bloccato;
- di trazione e taglio abbinate: in tali prove i provini sottoposti a forze che non sollecitano direttamente l'interfaccia tra metallo e ceramica, per cui si possono manifestare fratture

- della ceramica senza poter valutare la resistenza al distacco;
- di flessione: consiste nel sottoporre un provino a flessione su tre o quattro punti; il distacco si manifesta a causa di sforzi di tensione paralleli o perpendicolari all'interfaccia tra metallo e ceramica; critiche a tale metodo derivano dal fatto che la forza di delaminazione dipende dalla rigidità della lega: maggiore è il modulo elastico della lega impiegata, maggiore è la forza necessaria a manifestare il distacco;
 - di torsione: il provino è costituito da una lamina metallica, sulla quale vengono riportati strati ceramici su entrambi i suoi lati; il campione viene sollecitato a torsione in un apposito test.

Alcune prove hanno cercato di studiare il legame riferendosi specificamente al campo odontotecnico, come il test di Voss, dimostratosi però non sempre attendibile quanto a margini di errore per la complessa geometria dei provini (corone dentali) e la variabilità dei parametri di processo. Per chiarire quanto sopra, si riproduce la Figura 4.1. riguardante tale prova, di per sé eloquente circa quanto affermato.

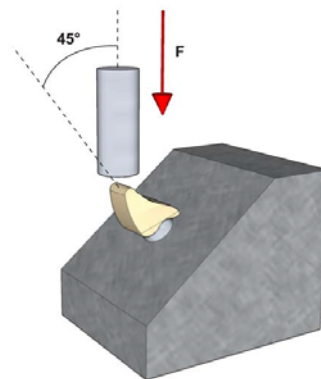


Figura 4.1. Test di Voss

Analogo discorso vale per gli altri test proposti: la laboriosità della prove, le difficoltà di preparazione dei provini, i problemi connessi all'applicazione dei vari sforzi ed alla determinazione della zona di rottura, le difficoltà di controllo dei termini di raffronto e di misurazione, hanno indotto gli studiosi a cercare un sistema semplice, i cui risultati siano controllabili e riproducibili e le cui variabili sperimentali siano minime.

Fra l'altro, gli studi hanno accertato che non esistono correlazioni possibili fra i vari metodi di prova, neppure fra quelli più utilizzati, rendendo ancora più complicata la ricerca della forza del legame.

Dopo ampi dibattiti sulla validità dei vari test, i ricercatori hanno trovato accordo sull'impiego della prova di flessione di Schwickerath, dimostratasi più affidabile avendo

mostrato un livello inferiore di deviazione standard ed un più basso coefficiente di variazione rispetto alle altre prove.

In altre parole, la complessità del legame metallo-ceramica ha quindi determinato molte discussioni tecnico-scientifiche sulle modalità di misura della sua forza, arrivando infine alla normalizzazione prevista dalla UNI EN ISO 9693 del 1996, rivista nell'edizione del febbraio 2012 (v. § 6.2). Lo schema di tale prova è illustrato nella seguente Figura 4.2..

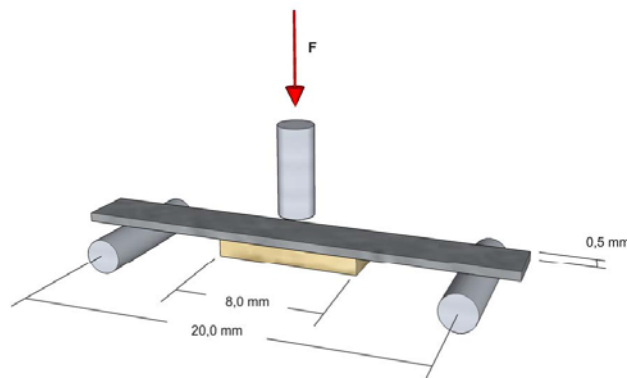


Figura 4.2. Test di Schwickerath

Risale al 1962 la prima pubblicazione sui risultati di ricerche sull'adesione metallo-ceramica con una lega nobile contenente elementi ossidabili; secondo gli autori, l'ossidazione della fase metallica è fondamentale per una unione efficace, mentre il trattamento meccanico della sua superficie ovvero la rugosità risulta quasi ininfluenza per il collegamento, con la conclusione che la forza di adesione dipende per due terzi da legami chimici primari e per un terzo da legami chimici secondari.

Negli anni Settanta ed Ottanta gli studi sull'unione metallo-ceramica si spostano sull'impiego delle leghe non nobili e viene osservato che una superficie scabra ottenuta con la sola sabbiatura migliora l'adesione, come prevedibile, visti l'aumento di estensione e l'irregolarità della superficie così trattata; viceversa, qualunque trattamento superficiale successivo alla sabbiatura, sia di tipo meccanico (rifinitura) che chimico (mordenzatura) non produce miglioramenti, ma ha anzi effetti negativi.

Negli anni Novanta si pone l'attenzione su vari tipi di test per la valutazione della forza dell'adesione; come si è detto, quello Schwickerath si dimostra il più affidabile.

Tale prova prevede l'impiego di provini che da un lato hanno dimensioni confrontabili con quelle delle parti più sottili delle ricostruzioni protesiche, dall'altro consente di valutare la sola delaminazione, escludendo fratture della ceramica adesiva, e quindi stabilire l'entità della forza.

Visto che la sabbiatura aumenta la superficie di adesione rendendola scabra, e che quindi aumenta l'adesione, gli studi si rivolgono allo strato di opaco, constatando che esso non dev'essere troppo spesso in quanto con la sua fragilità rende proprio la giunzione un punto debole della metallo-ceramica; di conseguenza, la formazione dell'ossido dev'essere accuratamente controllata.

Risulta, allora, che esistono due aspetti che contribuiscono all'unione fra metallo e ceramica: uno di natura chimica, che riguarda l'adesione fra le due fasi in sé, ed uno di natura prettamente meccanica, derivante dall'interconnessione di esse.

Esperienze hanno dimostrato che quando la superficie metallica è stata irruvidita rispetto a quella liscia l'angolo di contatto risulta più piccolo e tale fenomeno spiega in parte la maggiore forza di legame con superfici metalliche sabbiate.

A questo punto è necessario analizzare i fattori che concorrono a determinare l'adesione della ceramica alla struttura metallica.

Si è visto che il bagnamento è importante affinché la ceramica liquida aderisca al metallo, ma devono poi formarsi dei legami fra le due fasi e tali giunzioni possono essere di varia natura, sia chimica che meccanica; inoltre, va tenuto presente il fattore rugosità della superficie della lega, il cui aumento favorisce l'adesione.

I più comuni problemi di tenuta meccanica sono quelli associati alla rottura del legame metallo-ceramica a livello dello strato di ossido, per cui devono essere accuratamente definiti i parametri che portano alla sua formazione.

La casa produttrice della lega impiegata nella ricerca, Dentaurum ha studiato a lungo tali parametri e, direttamente interpellata dallo scrivente, riferisce che l'adesione della ceramica sul metallo viene assicurata dallo strato di opaco.

Tale strato deve possedere particolari caratteristiche per raggiungere tre obiettivi:

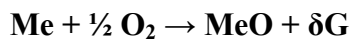
- garantire una buona adesione della ceramica;
- creare una barriera verso gli ossidi metallici;
- fornire un colore di fondo per la ricostruzione dentale.

Per fornire un quadro il più completo possibile sul fenomeno dell'adesione fra metallo e ceramica è quindi necessario procedere con ordine, analizzando ogni suo aspetto.

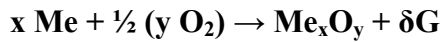
4.1 Le fasi della formazione dell'interfaccia

Una lega per metallo-ceramica deve contenere specificamente metalli la cui ossidazione sia atta a formare legami chimici, e quindi a dare origine all'accoppiamento delle due fasi.

La generica reazione di ossidazione è così descritta alla pagina seguente:



o, più genericamente:



dove δG è energia libera del sistema ed indica la spontaneità della reazione: con $\delta G < 0$ la reazione è spontanea e per quasi tutti i metalli questa reazione è spontanea; trattandosi di un'ossido-riduzione, la succitata reazione può scindersi in



detto "Me" il metallo generico.

I valori dell'energia libera di formazione a 273 K degli ossidi dei tre costituenti base della lega Co-Cr oggetto dello studio, elencati in ordine di peso (Co 60,5%, Cr 28%, W 9%) sono riportati nella seguente Tabella 4.1.:

elemento / ossido	energia libera δG [kJ mol ⁻¹ O ₂]
Co / CoO	- 422
Cr / Cr ₂ O ₃	- 701
W / WO ₃	- 510

Tabella 4.1. Energia libera di formazione degli ossidi dei tre principali costituenti della lega Dentaurum

Come si vede, il cromo ha il più elevato valore della δG , per cui esso si ossiderà preferenzialmente nella lega di cobalto, formando anzi un film di ossido sulla superficie (in sé molto protettivo per il cromo e per le leghe di cui fa parte) che abbatta la velocità di corrosione a 900 °C di oltre 100 volte.

Si osserva che questo tipo di ossidazione si produce in generale con velocità sensibile solo ad alta temperatura, per cui si parla di ossidazione a caldo, come in effetti avviene nel caso della metallo-ceramica.

La formazione dell'ossido può essere influenzata notevolmente dalle caratteristiche dell'ossido che si forma; normalmente, la reazione anodica avviene all'interfaccia metallo-ossido, mentre quella catodica si svolge all'interfaccia ossido-gas.

Relativamente ai meccanismi dell'ossidazione, dapprima si formano nuclei di ossido sulla superficie metallica, estendendosi fino ad occupare tutta la superficie; quindi, affinché

l'ossidazione prosegue, gli ioni metallici e gli elettroni che si formano sulla superficie metallica per ossidazione si devono diffondere attraverso lo strato di ossido.

I meccanismi possono essere anche molto più complessi in quanto si possono avere più specie concorrenti fra i ottenibili ossidi la reazione può essere pilotata dalla diffusione dell'ossigeno attraverso l'ossido; per le caratteristiche dei metalli presenti nella lega, questi meccanismi non entrano in gioco nel caso di studio.

Per quanto riguarda la cinetica della reazione di ossidazione, i fattori che la caratterizzano sono:

- la diffusione dei metalli ossidabili in lega fino ad arrivare alla superficie;
- la transizione degli atomi di metallo nello strato di ossido, formando ioni ed elettroni;
- la diffusione di questi ioni ed elettroni nello strato di ossido all'interfaccia ossido – aria;
- la diffusione di ioni di ossigeno attraverso lo strato di ossido fino alla superficie metallica;
- la reazione degli ioni metallici con l'ossigeno molecolare della fase gassosa.

Quando la diffusione ionica è la fase che controlla l'ossidazione, questa, sia interna che esterna, segue una legge con tasso di crescita parabolico come per tutti e tre i metalli considerati. In questo caso, con la formazione dello strato di ossido, l'aumento di peso del materiale metallico $m\Delta$, che viene misurato per unità di superficie [mg/cm^2] ed indicato con il simbolo "w", vale:

$$w^2 = k_p \cdot t + C$$

dove k_p = costante parabolica di velocità, t = tempo, C = costante.

Con tale andamento, l'ossidazione tende ad arrestarsi nel tempo.

Per quanto riguarda la concentrazione dell'ossigeno presente nell'aria, la velocità dell'ossidazione è determinata dalla diffusione degli elettroni o dell'ossigeno. Il gradiente di concentrazione di ossigeno è dato dal rapporto fra questa (c) e lo spessore (x) del film di ossido. La velocità di crescita del film dx/dc è proporzionale al flusso di atomi che si diffondono attraverso il film.

Dalla legge di Fick risulta:

$$dx/dc = D \cdot c/x$$

dove D è il coefficiente di diffusione

Dal punto di vista termodinamico, il calore di formazione degli ossidi può essere usato per determinare gli ossidi più stabili, cioè quelli che si formano prima.

Come si è detto, la lega di cobalto studiata contiene una notevole percentuale di cromo disciolto nella matrice, per cui nella formazione degli ossidi il Cr_2O_3 libera molta più energia

(701 kJmol⁻¹ di O₂) rispetto all'ossido di cobalto ed agli altri ossidi, per cui la sua formazione sulla superficie della lega è favorita.

Nel meccanismo di adesione, oltre all'ossidazione degli elementi sulla superficie metallica della lega nonché la dissoluzione dell'ossido nella fase vetrosa fusa della ceramica, vanno considerate le reazioni di interfaccia, seguite dalla diffusione dell'elemento nella fase vetrosa. Si osserva che le relazioni sono applicabili a qualsiasi lega che ha una concentrazione minoritaria di elementi metallici facilmente ossidabili. Per una lega non nobile per metallo-ceramica, come la lega Co-Cr oggetto di studio, non va considerata la fase diffusiva, dal momento che tutti gli elementi che la costituiscono sono ossidabili alla temperatura di sinterizzazione.

4.2 I requisiti per la formazione dell'interfaccia

Vi sono due requisiti fondamentali perché possa realizzarsi un valido legame fra metallo e ceramica.

Il primo requisito è la formazione di una interfaccia che si verifica con il bagnamento del metallo da parte della ceramica a temperature elevate. La validità del bagnamento è indicata dalla formazione di un angolo di contatto acuto formato da una goccia di liquido della fase vetrosa rispetto alla superficie bagnata poiché l'energia superficiale del liquido è inferiore a quella del solido. La goccia diffonde solo quando si verifica una reazione all'interfaccia.

Il secondo requisito è l'esistenza di un equilibrio chimico stabile all'interfaccia; questo equilibrio è relativo all'ossido a valenza inferiore del substrato metallico con il quale fase vetrosa e metallo all'interfaccia sono saturati.

L'attività chimica risultante pari a uno per l'ossido di metallo assicura il necessario strato di ossido minimo molecolare all'interfaccia che lega il metallo e vetro senza assorbire da ciascuna fase.

Naturalmente, l'ossido non è presente in molecole discrete ma è incorporato nella struttura di vetro con il catione conservando la sua valenza. La stabilità della valenza dipende dalla composizione del vetro. L'ossidazione è più favorevole quando il contenuto di elementi alcalini e la dimensione ionica di questi nella fase vetrosa aumentano.

Se l'equilibrio chimico è assente, possono verificarsi diverse reazioni. L'approccio tecnologico più comune è l'ossidazione preliminare del metallo cui segue la fase in cui il materiale ceramico fuso scioglie lo strato di ossido.

Le altre reazioni che contribuiscono alla saturazione interfacciale sono reazioni redox che si verificano tra il substrato metallico e qualche componente nella ceramica.

Una reazione comune, la cui variazione di energia libera standard è inferiore a zero, è la riduzione di un catione nella fase vetrosa il cui atomo ha un potenziale elettrochimico inferiore a quello del substrato metallico.

La comprensione della natura chimica dell'unione fra metallo e ceramica è stata studiata approfonditamente ed a lungo dal ricercatore J. A. Pask, cui va dato il merito di aver chiarito molti aspetti del fenomeno.

4.3 Natura dell'interfaccia e bagnamento

A temperature elevate, la fase vetrosa della ceramica diventa un liquido viscoso che partecipa al processo di adesione.

In termini termodinamici, una buona bagnabilità si ha se c'è una diminuzione netta dell'energia libera totale quando si forma la nuova interfaccia tra la ceramica fusa e la superficie metallica, cioè se l'energia superficiale della ceramica diminuisce nel formare la nuova interfaccia.

L'energia superficiale è una grandezza termodinamica definita come lavoro necessario per aumentare in maniera isoterma l'area superficiale di un liquido.

Tra due fasi condensate si forma un'interfaccia se l'energia libera specifica è inferiore alla somma delle corrispondenti energie superficiali specifiche ovvero

$$\gamma_{sl} < \gamma_{sg} + \gamma_{lg} \quad (4.1)$$

dove γ_{sl} , γ_{sg} e γ_{lg} sono rispettivamente le energie superficiali specifiche solido-liquido, solido-gas e liquido-gas.

Le variazioni di energia libera associate con questi cambiamenti nelle aree di interfaccia A possono essere rappresentate dalla seguente relazione che determina la variazione di energia libera chimica:

$$\delta G = \delta \int_{sl} (\gamma_{sl} - \gamma_{sg}) dA_{sl} + \delta \int_{sl} \gamma_{lv} dA_{lg} \quad (4.2)$$

tale equazione determina se l'angolo di contatto sarà acuto od ottuso per qualsiasi combinazione di tensioni interfaciali relative.

Un valore di δG netto negativo indica che la formazione dell'interfaccia solido-liquido determina una diminuzione di energia e che l'angolo di contatto diminuisce.

La minima energia si ottiene quando $\delta G = 0$ e ciò si realizza quando viene raggiunto l'equilibrio tra i due termini dell'equazione.

Le relazioni indicano che la configurazione della goccia di liquido è determinata dalla fase

solida e che l'interfaccia solido-liquido è dominata dalla fase che ha l'energia superficiale maggiore.

Una misura della bagnabilità è l'angolo di contatto formato alla giunzione di un solido e un liquido in un particolare ambiente, come mostrato in Figura 4.3..

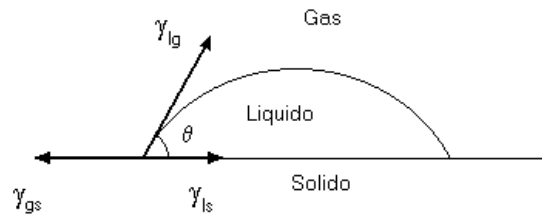


Figura 4.3. Angolo di contatto liquido - solido

In generale, se l'angolo di contatto si trova tra 0 e 90° il sistema bagna la superficie, se l'angolo è tra 90° e 180° il sistema non bagna la superficie.

L'angolo di contatto si determina da un bilancio delle tensioni superficiali al giunto ternario, in accordo con l'equazione di Young-Dupre:

$$\gamma_{gs} = \gamma_{ls} + \gamma_{gl} \cos \theta \quad (4.3)$$

dove γ_{gs} è la tensione superficiale del solido in un particolare ambiente, γ_{ls} è l'energia dell'interfaccia tra solido e liquido e γ_{gl} è la tensione superficiale del liquido nello stesso ambiente.

Nel caso del sistema metallo-ceramico, si ha un buon bagnamento quando l'angolo di contatto è di circa 25° o meno e normalmente si sviluppa poi un forte legame chimico.

Se le fasi del sistema metallo-ceramica non sono in equilibrio chimico, esiste infatti una forza termodinamica trainante di una reazione chimica. Se i fattori cinetici sono favorevoli, la reazione inizia all'interfaccia.

Durante la reazione, vi è un contributo dinamico dell'energia libera di reazione δGr , la cui grandezza dipende dalla natura e dalla velocità della reazione, dove l'energia di interfaccia è espressa dalla seguente relazione:

$$\delta \gamma_s = \gamma_{sv} - (\gamma_{sl} + \delta Gr) = \cos \theta \gamma_{lv} \quad (4.4)$$

Se δGr è abbastanza grande e di valore, il lato sinistro dell'equazione può superare il valore γ_{lv} e può verificarsi la diffusione, che avviene per qualsiasi sistema in condizioni di reazione se gli angoli di contatto sono acuti o ottusi in condizioni statiche. Dopo che la reazione è

completa, il liquido si ritrae a formare gocce la cui configurazione è determinata dalle energie interfacciali associate alle composizioni modificate a seguito delle reazioni.

Il significato di tali reazioni, che sono generalmente associate con la diffusione, è che le composizioni di equilibrio si formano all'interfaccia immediatamente, criterio necessario per la formazione del legame chimico.

D'altra parte, se come risultato della reazione si forma un composto all'interfaccia, le proprietà del sistema diventano dipendenti dalle proprietà della nuova fase.

4.4 Le reazioni chimiche all'interfaccia

Come si è detto, se il sistema metallo - fase vetrosa liquida non è in equilibrio chimico rispetto all'ossido del metallo a bassa valenza, esiste una forza motrice termodinamica di reazione.

Se le condizioni sono favorevoli, la reazione inizia all'interfaccia e progredisce in una o entrambe le fasi attraverso interdizione chimica. Le composizioni risultanti nell'interfaccia e la zona interfacciale sono quasi sempre in equilibrio perché normalmente le velocità di reazione sono più elevate rispetto ai tassi di diffusione.

L'equilibrio è rappresentato da uguali potenziali chimici o attività per ciascun ossido nelle fasi che compongono l'interfaccia.

Se le fasi non sono in equilibrio, la diffusione, e quindi la reazione, possono continuare fino a quando tutto il sistema raggiunge composizioni di equilibrio; le composizioni di interfaccia restano in equilibrio durante questo processo.

Poiché lo sviluppo di un legame chimico tra le fasi richiede una composizione di equilibrio solo all'interfaccia, in pratica l'entità della reazione viene mantenuta a un minimo ed è limitata alla zona interfacciale quanto possibile, tuttavia, da un punto di vista fisico può essere auspicabile una certa estensione della zona interfacciale per lo sviluppo di un effetto di tenuta graduata, fornendo cioè una transizione più graduale delle proprietà.

Da un altro punto di vista non è però auspicabile l'impiego di una fase vetrosa saturata con l'ossido di metallo. La procedura usuale è l'ossidazione del substrato metallico per formare uno spessore desiderato di ossido, quindi viene applicata la fase vetrosa riscaldata per sciogliere il rivestimento di ossido.

Teoricamente, un'unione metallo-ceramica con buona aderenza si ha quando il riscaldamento viene controllato in modo che uno strato mono-molecolare di ossido di metallo sia mantenuto all'interfaccia, legato chimicamente ad entrambe le fasi.

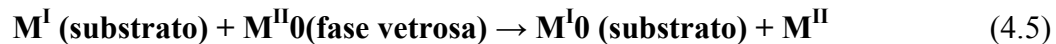
Se dopo il trattamento termico resta uno strato di ossido di spessore definito, l'aderenza a

livello atomico ed elettronico non dovrebbe essere influenzata in quanto lo strato è legato chimicamente sia al substrato metallico che alla fase vetrosa, si evidenzia che uno strato di ossido discreto può pregiudicare la tenuta del sistema.

D'altra parte, se il riscaldamento continua in modo che diminuisca la concentrazione di ossido metallico all'interfaccia per la diffusione dell'ossido nella massa del vetro, diminuisce l'attività dell'ossido nel vetro all'interfaccia.

Contestualmente, diminuisce la continuità dello strato mono-molecolare di ossido metallico all'interfaccia, con un calo della portata del legame chimico ed un corrispondente aumento di forze di Van der Waals per unità di superficie attraverso l'interfaccia e, quindi, perdita di forte aderenza.

La perdita dello strato di ossido substrato metallico all'interfaccia si traduce in una potenziale forza motrice per una reazione redox che comporta l'ossidazione del substrato metallico e la riduzione accoppiata di un catione nella fase vetrosa; ciò è mostrato dalla seguente equazione generale, in cui entrambi i cationi hanno la stessa valenza:



L'importanza di questa reazione è che qualsiasi ossido metallico formato all'interfaccia ($M^I O$) entra immediatamente in soluzione nell'interfaccia adiacente della fase vetrosa e tende a mantenere questa satura di ossido; ciò è necessario per mantenere il legame chimico.

La variazione di energia libera per questa reazione è data dalla relazione:

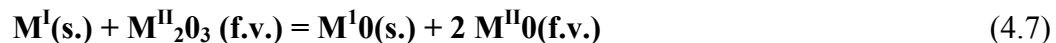
$$\delta G = \delta G^0 + RT \ln [a(M^I O)_m \cdot a(M^{II}) / a(M^{II} O)_l \cdot a(M^I)] \quad (4.6)$$

Se δG^0 è negativo, la reazione avviene spontaneamente; se è positivo, la reazione si verifica solo quando il quoziente di attività (costante di equilibrio) è sufficientemente inferiore ad uno, tanto da far risultare un δG complessivamente negativo.

Il valore di δG è negativo quando il potenziale di ossidazione del substrato metallico, M^I , è superiore a quella del metallo per uno dei cationi nella fase vetrosa.

Questa condizione di base, per esempio, si verifica con l'ossido di cobalto, cioè l'ossido dell'elemento base della lega utilizzata nel presente studio.

Un'altra reazione redox con δG^0 negativo, che potrebbe svolgere un ruolo nell'introdurre l'ossido nella fase vetrosa a livello di interfaccia è rappresentata dalla seguente equazione:



Il valore per δG^0 è positivo quando il potenziale di ossidazione per M^I è inferiore a quella di

tutti i metalli presenti come cationi nella fase vetrosa.

L'equazione (4.5) richiede quindi che il quoziente di attività dell'equazione (4.6) sia sufficientemente inferiore a uno.

Questo requisito è soddisfatto quando la fase vetrosa contiene ioni alcalini e la pressione parziale di ossigeno nell'ambiente è inferiore alla pressione di dissociazione per il substrato di ossido.

4.5 La dissoluzione degli ossidi metallici

Un legame chimico richiede che esista all'interfaccia continuità strutturale atomica, struttura, per cui la fase vetrosa viene saturata con un ossido di metallo nell'interfaccia.

La dissoluzione del ossido metallico si verifica a causa di riduzione dell'energia libera del sistema.

La dissoluzione di un ossido nella fase vetrosa fusa aumenta il rapporto ossigeno – silicio, aggiungendo così ossigeni al sistema e riducendo lo stato di energia interna del sistema.

Ceramiche con maggiore rapporto ossigeno - silicio costituirebbero meccanismi di soluzione più piccoli per la dissoluzione di un ossido e sarebbe pertanto più facile raggiungere uno stato di equilibrio all'interfaccia.

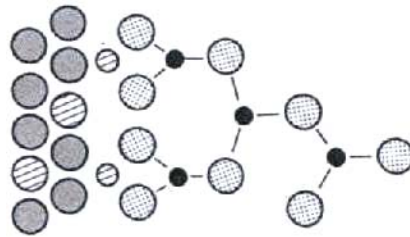
4.6 La formazione dei legami chimici

Riprendendo quanto sopra esposto, emerge che il legame chimico si verifica quando vi è un equilibrio di energie di legame attraverso la zona di transizione tra vetro e metallo. Tale equilibrio si ottiene soluzione dell'ossido a valenza più bassa del metallo nel vetro in modo che all'interfaccia il vetro e il metallo siano saturi di ossido ed esista una struttura elettronica continua attraverso l'interfaccia.

L'attività dell'ossido di metallo in entrambe le fasi, metallica e vetrosa, è quindi uguale a uno. Per mantenere un equilibrio chimico stabile, la diffusione di ossido dissolto lontano dall'interfaccia deve essere inferiore a quello dei tassi di formazione di ossido e dissoluzione all'interfaccia.

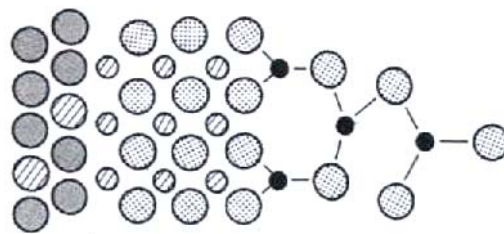
Nelle figure che seguono sono schematizzati, per una lega generica:

- il legame chimico primario fra lega e ceramica con strato di ossido ideale cd. “monomolecolare”, termine impreciso ma efficace (Fig. 4.4.);
- il legame chimico primario con uno strato di ossido discreto (Fig. 4.5.);
- il legame chimico secondario di Van der Waals (Fig. 4.6.).



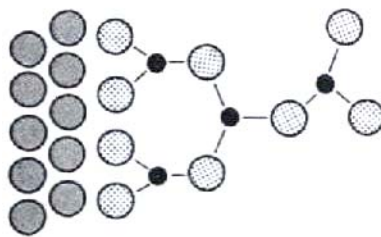
metallo|ossido|fase vetrosa

Figura 4.4. Legame chimico primario con strato di ossido minimo



metallo | ossido | fase vetrosa

Figura 4.5. Legame chimico primario con strato di ossido discreto



metallo | fase vetrosa

Figura 4.6. Legame chimico secondario (di Van der Waals), senza strato di ossido

dove i simboli indicati sono:

- ione silicio
- ione di metallo ossidato
- ◌ metallo ossidabile
- ione ossigeno
- metallo non ossidabile

Varie ricerche, a sostegno della teoria di Pask, indicano che il legame chimico si verifica tra metallo e ceramica quando è disponibile all'interfaccia la composizione termodinamicamente equilibrata relativa all'ossido a valenza più bassa del metallo.

Lo sviluppo di un legame chimico tra materiale ceramico e metallo richiede pertanto una composizione di equilibrio solo all'interfaccia.

Qualora non vi sia questo equilibrio fra fase metallica e fase ceramica, la diffusione normalmente continuerà a temperature elevate.

Per quanto riguarda le condizioni della superficie metallica al momento della sinterizzazione della ceramica, è evidente che aumentando la rugosità, ad esempio con la sabbiatura, da un lato aumenta l'estensione della superficie, e quindi aumenta il numero di legami chimici primari e secondari, dall'altro si creano delle microasperità nelle quali va ad inserirsi la ceramica quando liquida e nelle quali viene bloccata (interlocking) una volta solidificata.

Il quadro è completo se, accanto ai suddetti fattori, si considera la citata differenza di CET che permette di mettere in compressione lo strato di ceramica e quindi migliora la robustezza dell'accoppiamento fra ceramica e metallo.

Riassumendo, quando la ceramica viene sinterizzata sulla superficie metallica, essa si comporta come un liquido viscoso che bagna tale superficie e penetra nelle piccole irregolarità presenti in essa.

La bagnabilità della superficie metallica da parte della ceramica liquida dell'opaco risulta quindi un importante fattore: solo se c'è una sufficiente bagnabilità, tutti i parametri coinvolti nel processo di adesione potranno risultare efficaci.

Con un buon bagnamento, si avrà un valido rilascio di ossidi metallici provenienti dalla lega nella ceramica generando così un'adesione chimica; se non c'è adeguata bagnabilità, l'adesione viene indubbiamente ostacolata.

Con il raffreddamento la ceramica, aderente alla lega, diventa rigida e si produce in tal modo così un'interazione meccanica tra i due materiali, con la formazione del legame meccanico, di adesione tra di essi.

Contestualmente, gli ossidi della ceramica si sciolgono in quelli della lega; più in particolare, fra gli ossidi dell'opaco e quelli della lega si verifica un chemi-sorbimento per diffusione dando origine al legame chimico.

Per avere adeguata aderenza tra i due materiali è necessario che la superficie metallica sia esente il più possibile da residui di sostanze contaminanti e che durante la cottura la fase vetrosa della ceramica bagni intimamente tale superficie e penetri in tutte le sue irregolarità.

Va poi considerato che l'ossido formato sulla lega può avere spessori più o meno consistenti.

Per quanto riguarda lo spessore dello strato di ossido sul metallo, dalle esperienze è emerso

che uno strato troppo sottile comporta un'adesione debole, mentre uno strato troppo spesso comporta il distacco della ceramica per frattura all'interno dello strato di ossido.

Il legame secondario di Van der Waals si ha quando si verifica il bagnamento, ma senza equilibrio nella zona di transizione a livello di interfaccia; in ogni caso, il contributo di tale legame nell'adesione fra metallo e ceramica è relativamente piccolo.

Per quanto riguarda le leghe non nobili, come quella Co-Cr utilizzata nell'esperienza, si ribadisce che il cromo è aggiunto per la protezione contro l'ossidazione grazie al fenomeno della passivazione, cioè la formazione di un ossido sottile, tenace ed impermeabile che forma una barriera per ulteriore ossidazione. Tuttavia, alle alte temperature, l'ossido di cromo tende a formare uno strato spesso e debole di un ossido verde scuro.

Per controllare questo comportamento nell'ossidazione del cromo vanno effettuate aggiunte in lega di elementi, nella fattispecie il niobio ed il manganese.

Si osserva che la modestissima quantità in peso di tali elementi ($\leq 1\%$ ciascuno) è necessaria e sufficiente per ottenere uno strato di ossido protettivo di cromo inibendone una formazione eccessiva.

In ogni caso, l'ossidazione degli elementi costituenti delle leghe Co-Cr e Ni-Cr comporta la formazione dei legami chimici citati, determinando un'adesione fra metallo e ceramica indubbiamente più forte rispetto a quella presente con una lega non pre-ossidata e quasi tutti gli studi su tale adesione suggeriscono che si sviluppa una forte aderenza all'interfaccia porcellana-metallo quando si verifica il legame chimico.

Sempre con riguardo alla formazione di legami chimici, si segnala che alcune esperienze hanno portato a concludere che i valori di adesione potrebbero essere spiegati solo con il bagnamento e le forze di Van der Waals; in ogni caso, il bagnamento da solo non è sufficiente a garantire una buona adesione, perché esso deve essere accompagnato da legami chimici, primari e/o secondari.

In conclusione, l'unione fra lega e ceramica richiede che l'interfaccia sia saturata con ossido del substrato metallico; se le due fasi a contatto sono in equilibrio chimico, l'angolo di contatto di bagnamento sarà acuto se $\gamma_{sg} > \gamma_{lv}$ o ottuso se $\gamma_{lg} > \gamma_{sg}$ e non si verifica diffusione; se le fasi non sono in equilibrio chimico, esiste una forza motrice termodinamica potenziale di reazione esiste.

Quando la fase vetrosa liquida forma una interfaccia, diventano possibili le reazioni redox viste sopra. Se il contributo di δG_R è abbastanza grande, si verifica la diffusione e le suddette reazioni fanno sì che venga introdotto l'ossido del substrato metallico nella fase vetrosa all'interfaccia e questo tende a raggiungere o mantenere la saturazione necessaria dell'interfaccia con l'ossido di aderenza.

Si osserva che quando si verifica una reazione, l'interfaccia diventa estremamente irregolare a causa della più attiva reazione al bordo dei grani esposti a causa del loro maggiore contenuto energetico; in tal modo si producono dendriti che contribuiscono all'irregolarità della zona interfacciale con un effetto di interconnessione indipendente dal trattamento di preparazione della superficie del substrato metallico per renderla scabra (ad es. con la sabbiatura), con effetti sull'aderenza risultante anche in presenza di superficie liscia.

Si ribadisce, infatti, che con una superficie scabra la frazione di ritenzione totale data dal collegamento meccanico può essere molto elevata; tuttavia, è stato osservato che si può ottenere comunque un'adesione molto forte fra metallo e ceramica con superfici metalliche lucide, sulle quali non si verifica alcun collegamento meccanico; è ovvio che in questo caso, i meccanismi di legame chimico sono responsabili per la forza dell'unione. Questo aspetto è stato studiato nel corso dell'elaborazione della tesi.

In ogni caso, la rugosità superficiale migliora comunque l'aderenza, cosa evidente quando il legame chimico tra la ceramica e il metallo è debole.

È dimostrato che la rugosità superficiale prodotta mediante sabbiatura del substrato metallico è in grado da un lato di fornire interblocco meccanico e dall'altro di aumentare la superficie utile della ceramica e, quindi, i legami chimici.

Si osserva, d'altra parte, che aumentare la rugosità superficiale in misura eccessiva può però causare una serie di problemi, come ad esempio le concentrazioni di tensione con conseguente diminuzione della resistenza alla frattura della porcellana.

I migliori risultati nel produrre una superficie metallica adatta all'applicazione della ceramica sono stati ottenuti tramite sabbiatura, con particelle di ossido di alluminio.

Tornando al caso in esame ed agli aspetti più tecnici, come in tutte le leghe in Co-Cr durante il riscaldamento iniziale si crea in superficie uno strato di ossidi, necessari per ottenere una sicura connessione tra la ceramica e il metallo.

Durante la prima cottura di opaco la lega forma un sufficiente strato di ossido che il sottovuoto relativo del forno non impedisce perchè si tratta piuttosto di un'atmosfera di aria diluita.

Ne consegue che non è necessario un trattamento di riscaldamento preventivo in aria per l'ossidazione; questo può essere eventualmente eseguito per verificare eventuali difetti di fusione; in questo caso, però, questo ossido dev'essere rimosso prima della sinterizzazione della ceramica e, oltre alla pulitura della struttura ed alla sabbiatura con ossido di alluminio, non sono necessarie ulteriori lavorazioni.

È importante sottolineare che i fenomeni di ossidazione dell'interfaccia metallo-ceramica sono ridotti, a vantaggio della resistenza del legame.

La cottura della ceramica può quindi essere effettuata senza particolari accorgimenti e l'ossido necessario si forma nel momento in cui la lega entra in contatto con la ceramica, durante la sinterizzazione di quest'ultima; nello stesso tempo, si inibisce la formazione di troppo ossido, che darebbe le conseguenze riferite.

La fase vetrosa della ceramica bagna ed aderisce alla superficie metallica coperta dalla pellicola di ossido; la temperatura viene elevata ad un livello tale da far sì che questo ossido si sciogla parzialmente nel vetro; durante il rammollimento, la fase vetrosa deve stendersi sulla superficie ossidata della lega interessandola in ogni sua parte, penetrando nelle piccole irregolarità superficiali; dal canto suo, lo strato di ossido dev'essere di spessore tale da permettere l'interconnessione con la fase fluida della ceramica.

Il successivo rilascio di ossidi che si scioglieranno all'interno della ceramica durante le varie fasi di sinterizzazione genererà un ulteriore legame dal punto di vista chimico tra i due materiali.

La figura seguente illustra la sezione di un accoppiamento metallo-ceramica dopo la sinterizzazione dell'opaco e della dentina.

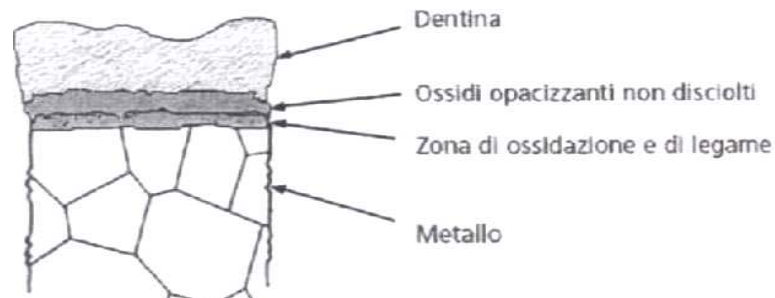


Figura 4.3. Schema della zona di unione fra lega e ceramica

Ovviamente, per controllare l'adesione metallo-ceramica, oltre alla formazione dello strato di ossido, vanno analizzati anche altri fattori quali il grado di bagnamento della superficie metallica con la ceramica e quindi la presenza o meno di vuoti, l'ottimizzazione delle tensioni residue derivanti dalla differenza dei coefficienti di espansione termica dei due costituenti, l'eventuale presenza di difetti superficiali e la preparazione della superficie del metallo prima dell'applicazione della porcellana.

Ricapitolando, come già riferito all'inizio del capitolo alcuni aspetti dell'unione metallo-ceramica non sono ancora stati chiariti, ma i ricercatori sono concordi nel ritenere che le forze che contribuiscono a formarla siano di tipo:

- chimico primario (ionico, covalente), grazie agli ossidi che fanno da ponte fra lega e ceramica;
- chimico secondario (forze di Van der Waals), dovuto a reciproca attrazione elettrostatica fra ioni vicini, con valori apprezzabili per la metallo-ceramica;
- meccanico, per la ritenzione rappresentata dalla superficie sabbiata, ovviamente superiore in estensione rispetto a quella piana, purché sia adeguato il bagnamento da parte della ceramica durante la sinterizzazione, che deve riempire completamente le cavità della superficie scabra;
- meccanico, grazie alla differenza (che ovviamente dev'essere limitata) fra i rispettivi coefficienti di espansione termica di lega e ceramica: al raffreddamento, il maggiore coefficiente della lega determina una sua maggiore contrazione mettendo così in compressione la ceramica, determinando l'aggrappamento di essa alla lega e riducendo nel contempo il rischio di propagazione di sue fratture.

È interessante riportare i risultati di due indagini di particolare interesse:

- dagli studi di Schwalbe ed Eichner, sono emersi i seguenti risultati: legame chimico 50%, forze di ritenzione meccaniche 22%, forze dovute alla contrazione della lega 26%, forze di Van der Waals 2%;
- secondo gli esperimenti di Vickery e Bandinelli si hanno i seguenti valori: legame chimico 52%, forze di ritenzione meccaniche 22%, forze dovute alla contrazione della lega 26%, forze di Van der Waals 2%.

Si osserva che i valori trovati sono molto simili.

Altri autori sostengono invece che circa il 60% dell'adesione metallo-ceramica sia di tipo meccanico, con un incremento del 15% rispetto agli studi citati e ciò a dimostrazione delle citate discordanze esistenti fra le varie teorie.

Uno degli scopi della tesi, nel valutare la differente adesione in presenza di sabbiatura o meno, è proprio quello di dare un contributo alla stima dei due contributi, chimico e meccanico.

Capitolo 5

Le tecnologie impiegate per ottenere la struttura metallica

Come indicato nell'oggetto della tesi, sono stati messi a confronto due differenti sistemi per produrre i campioni metallici, da ceramizzare successivamente, per poi sottoporli ai test ed alle analisi. Tali tecnologie sono la fusione a cera persa, condotta nelle migliori condizioni operative, e la tecnologia Selective Laser Melting.

In entrambi i casi, sono state rispettate le caratteristiche geometriche previste dalla normativa UNI EN ISO 9693-1 (v. Cap. 7), che disciplina la definizione della tensione di rottura del legame fra metallo e ceramica con l'impiego di un coefficiente correttivo che dipende dalle caratteristiche meccaniche della lega utilizzata per la realizzazione della lamina e dal suo spessore.

Per la produzione dei provini è stato perciò indispensabile identificare le loro caratteristiche geometriche, con dimensioni: 25 ± 1.0 mm x 3 ± 0.1 mm x 0.5 ± 0.1 mm per la struttura metallica, sulla quale va applicata una placca ceramica di dimensioni 8 ± 0.1 mm x 3 ± 0.1 mm x 1.1 ± 0.1 mm. Le caratteristiche dimensionali sono state misurate con un calibro centesimale ed i valori delle misure sono stati individuati come medie.

La tecnica della costruzione per fusione e colata è stata analizzata prima di quella del selective laser melting sia perché è per certi versi "antica" e molto collaudata sia per poter effettuare il successivo confronto fra i due procedimenti.

5.1 La produzione dei provini con la tecnica della fusione

La tecnica descritta si riferisce specificamente alla produzione di provini per la prova di Schwickerath effettuata col classico sistema di colata a cera persa, ovviamente raffinata nella tecnica, del tutto analoga a quella impiegata per la costruzione di protesi o parti di protesi dentarie; la differenza sostanziale rispetto a queste ultime consiste nella forma dei provini, che non ha richiesto una modellazione particolare, trattandosi di elementi ritagliati da fogli di cera calibrata dello spessore richiesto ($0,5 \pm 0,05$ mm).

Sono state effettuate 2 colate e per ogni colata sono state ottenute 10 lamine per un totale di 20 elementi, dei quali 18 (3 serie da 6) sono stati destinati alla ceramizzazione per la prova di flessione, i rimanenti 2 ad altri esami, come riferito più avanti.

5.1.1 La fusione a cera persa

Si tratta di una tecnica con origini antiche, anche se evolutasi con impiego di nuove metodologie e si basa essenzialmente sulla riproduzione metallica di un modello di cera.

Con riferimento al caso in esame, la tecnica con cui si è proceduto è la seguente.

Al modello vengono applicate le spine di fusione, a loro volta fissate all'apice del cono di colata, eventualmente con un canale di colata principale interposto; il tutto viene posizionato su una base di gomma sulla quale viene inserito un cilindro d'acciaio rivestito internamente con un foglio di carbo-cellulosa con funzione di cuscinetto per l'espansione omogenea del rivestimento che verrà colato al suo interno.

Si prepara quindi il materiale da rivestimento mescolandolo sottovuoto e lo si cola all'interno del cilindro riempiendolo, in modo da ricoprire completamente il modello.

Quando il rivestimento ha fatto presa (e ciò comporta una prima espansione), si pone il cilindro in un forno e lo si scalda dapprima a più bassa temperatura ($200 \div 300 \text{ }^\circ\text{C}$) per eliminare la cera, poi per compensare il ritiro della lega, aumentando la temperatura in un tempo adeguato evitando lo shock termico; quando il cilindro (col rivestimento al suo interno) ha raggiunto la temperatura finale ($800 \div 900 \text{ }^\circ\text{C}$, per una lega ad alto intervallo di fusione), lo si posiziona nella macchina fonditrice - centrifuga tramite una pinza apposita.

La macchina ha la duplice funzione di fondere la lega e di iniettarla nella forma all'interno del rivestimento contenuto nel cilindro.

I lingottini di lega, posti in un crogiolo ceramico posizionato vicino al cilindro, vengono fusi per induzione in quanto la lega si comporta come il secondario chiuso in cortocircuito di un trasformatore, mentre il primario è costituito da un solenoide avvolto attorno al crogiolo e collegato ad una alimentazione in corrente alternata ad alta frequenza. Il riscaldamento avviene per effetto delle correnti parassite di Foucault e alle correnti di conduzione dovute al campo magnetico variabile.

Quando la lega è completamente fusa, viene fatta passare dal crogiolo al cilindro per forza centrifuga grazie alla rotazione ad alta velocità angolare del supporto su cui è posizionato il cilindro stesso.

A colata avvenuta, si attende il raffreddamento della lega, quindi la si estrae dal rivestimento rompendo quest'ultimo.

5.1.2 Aspetti operativi della fusione a cera persa

Come riferito, i pezzi destinati alle prove consistevano in semplici forme a piastrina che non hanno richiesto specifica modellazione; alla preparazione dei provini è seguita l'imperniatura; in questo caso per ogni modello di provino è stata studiata un'alimentazione con tre perni di

colata modellati in cera marca Virab di 1 mm di diametro, per garantire un flusso regolare di lega; le Figure 5.1. e 5.2. seguenti illustrano quanto sopra.

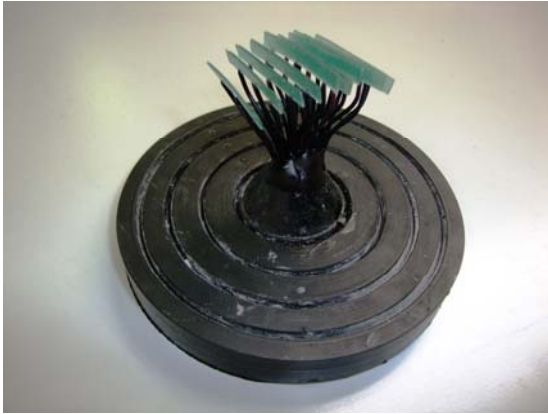


Figura 5.1. *I provini modellati*

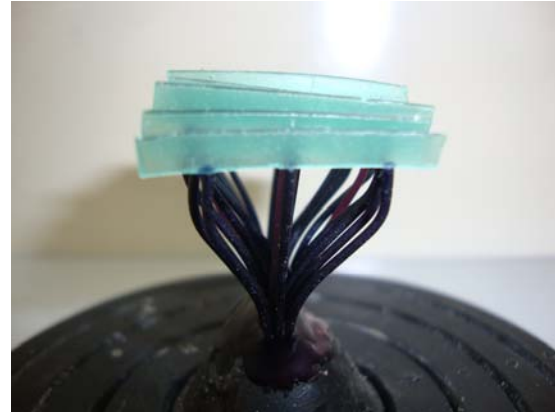


Figura 5.2. *Particolare dell'impennatura*

Si è proceduto quindi alla messa in rivestimento; dopo aver spruzzato sul modellato di cera un tensioattivo (Vaxit[®], della Degussa) per garantire un bagnamento adeguato della cera (idrorepellente per natura) da parte del rivestimento, è stato collocato attorno al modellato un cilindro di acciaio di contenimento, foderato internamente con un foglio di carbo-cellulosa Degussa per consentire un'espansione radiale del rivestimento e quindi una espansione complessiva omogenea (v. Fig. 5.3.). È stato poi preparato il rivestimento a legante fosfatico Dentaurem Castorit[®] all speed, in grado di sopportare cicli di preriscaldamento rapidi e capace di dare un preciso controllo dell'espansione, miscelandolo con il liquido speciale a base acquosa fornito dalla casa produttrice. L'operazione effettuata con miscelatore Degussa Multivac[®] 4, sotto vuoto per evitare inclusioni di aria (v. Fig. 5.4.).

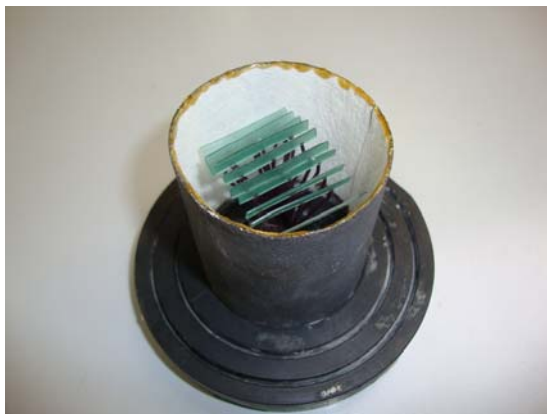


Figura 5.3. *Fissaggio del cilindro*



Figura 5.4. *Miscelazione del rivestimento*

La miscelazione del rivestimento è stata eseguita per 60 s a 360 giri/min.

Il modellato è stato posizionato nel cilindro in modo da assicurare una corretta avanzata del fronte di solidificazione della lega verso il centro termico del sistema, per garantire una corretta cristallizzazione.

Il rivestimento è stato quindi versato nel cilindro (Fig. 5.5.) riempiendolo completamente senza applicazione di pressione esterna, come indicato dal produttore.



Figura 5.5. Colata del rivestimento

Dopo la presa, il rivestimento è stato posto in un forno di preriscaldamento elettrico a resistenza Manfredi L7A impostando un ciclo di riscaldamento lento, consistente nella permanenza del cilindro a temperatura ambiente per 40 minuti (la reazione di presa del rivestimento è esotermica), salita fino a 250°C alla velocità di 5 C°/min, mantenimento di tale temperatura per 60 minuti, salita a quella finale di 870°C sempre con la stessa velocità ed infine permanenza alla temperatura di regime per altri 60 minuti (v. Fig. 5.6.).



Figura 5.6. Preriscaldamento del cilindro in forno

Il preriscaldamento è fondamentale per evitare shock termici e compensare il ritiro della lega. La quantità di lega necessaria per la fusione è stata calcolata moltiplicando il peso del modellato in cera per la densità della lega, perni inclusi, diviso per la densità della cera (circa $0,93 \text{ g/cm}^3$) aggiungendo un paio di lingotti per il cono di colata.

Sono stati utilizzati lingotti cilindrici di lega Dentaurum remanium[®] star del peso di circa 6 g ciascuno (v. Fig. 5.7.).



Figura 5.7. *Lingotti di lega remanium star*

Per la fusione della lega è stata impiegata una fonditrice a induzione con colata centrifuga per il riempimento della forma Manfredi Millennium-r[®].

Tale fonditrice è molto rapida nella fusione (fino a 30 gr di lega Cr-Co in soli 60 s) ed è in grado di regolare la potenza dell'induzione fondendo più o meno rapidamente, evitando dunque di "bruciare" la lega e far sì che questa non assorba gas.

Essa è dotata di regolatore di spunto (per controllare l'afflusso del fuso all'interno del cilindro) e di sistema di lettura della temperatura con possibilità di effettuare il ciclo di fusione in automatico.

La temperatura massima raggiungibile con questa fonditrice impiegata è di 2000 °C.

Date la velocità e la tecnica di fusione, non vi sono rischi di inclusione o solubilizzazione di gas e, quindi, di porosità.

Il crogiolo utilizzato è di materiale ceramico in quanto un crogiolo di grafite avrebbe contaminato la lega per carburazione, compromettendone le proprietà meccaniche e la resistenza alla corrosione.

Le Figure 5.8. e 5.9. riportate nella pagina seguente presentano le fasi preparatorie di tale passaggio.



Figura 5.8. Preparazione della fonditrice

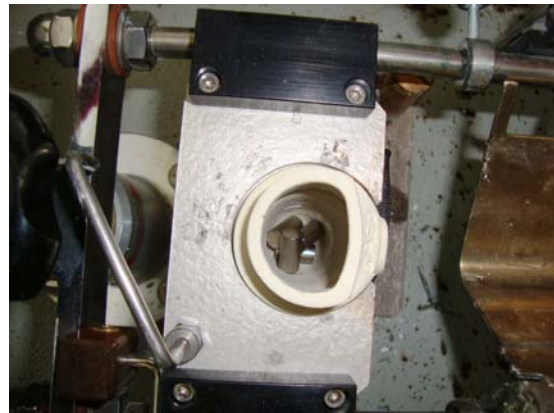


Figura 5.9. Inserimento dei lingotti nel crogiolo

La Figura 5.10. fa vedere la macchina in funzione durante l'operazione di fusione della lega e la Figura 5.11. il display di controllo delle temperature.



Figura 5.10. Fusione della lega



Figura 5.11. – display della fonditrice con la temperatura raggiunta al momento dello scatto (sopra) e quella da ottenere per la colata della lega (sotto – 1475 °C)

La Figura 5.12. (v. pagina seguente) mostra la lega fusa nel crogiolo ed il cilindro, preriscaldato, che viene inserito nel suo alloggiamento, in linea con lo scarico del crogiolo.



Figura 5.12. Inserimento del cilindro prima della colata della lega per centrifugazione notare la lega fusa nel crogiolo

A colata avvenuta, il cilindro è stato tolto dalla macchina (Fig. 5.13.) e lasciato raffreddare all'aria sul piano di lavoro (Fig. 5.14.).



Figura 5.13. Estrazione del cilindro dalla centrifuga



Figura 5.14. Cilindro con la lega colata



Figura 5.15. La fusione estratta dal rivestimento



Figura 5.16. Sabbiatura per eliminare il rivestimento

Successivamente, la fusione è stata tolta dal rivestimento (v. Fig. 5.15.), provvedendo poi a pulirla dai residui di questo sabbiandola con ossido di alluminio con granulometria 125 μm , in bassa pressione (v. Fig. 5.16.). Le Figure 5.17. e 5.18. mostrano due immagini dei provini con le spine di fusione dopo l'operazione di sabbiatura.



Figura 5.17. *I provini dopo la sabbiatura di eliminazione del rivestimento*



Figura 5.18. *I provini dopo la sabbiatura di eliminazione del rivestimento*

In vista della ceramizzazione, sono stati tagliati i perni di fusione con dischi separatori sinterizzati di carburo di silicio (carborundum – SiC) tipo Lima con spessore di 0,6 mm; è stata poi effettuata la sgrossatura dei provini, che sono poi stati tirati con frese al carburo di tungsteno in una sola direzione, producendo una superficie satinata omogenea, come da istruzioni della casa produttrice della lega, sulla quale si riferirà più avanti.

5.2 La produzione dei provini con la tecnologia laser melting

La tecnica descritta si riferisce specificamente alla produzione di provini per la prova di Schwickerath effettuata con l'innovativa tecnologia selective laser melting con identica geometria di quelli ottenuti con il sistema di fusione e colata.

Anche in questo caso sono state preparate 3 serie da 6 provini per un totale di 18 lamine per la prova di flessione, mentre altri sono stati prodotti in più per essere sottoposti ad altri esami.

5.2.1 Il sistema CAD-CAM

Il sistema CAD-CAM (Computer Aided Design - Computer Aided Manufacturing). permette, attraverso uno scanner 3D il rilevamento dell'arcata dentaria su cui si deve intervenire per una

ricostruzione protesica; la misurazione può essere effettuata o su un modello ricavato da un'impronta dell'arcata o direttamente in bocca.

Normalmente si tratta di scanner ottici, a luce strutturata, la tecnologia più efficiente per le caratteristiche geometriche del settore dentale che permette di raggiungere una precisione inferiore ai 10 μm .

La scannerizzazione è in grado di fornire dati accurati in tempi molto ridotti ed è integrata con i software di modellazione dentale di tipo virtuale, quindi, attraverso il software del computer vengono elaborati i dati ed inviati alla macchina CAM del Selective Laser Melting.

5.2.2 La tecnologia Selective Laser Melting (SLM)

Il Selective Laser Melting è un processo di produzione additiva CAM che costruisce parti metalliche dai dati CAD, fondendo il metallo in polvere per costruire una struttura solida con densità paragonabile al fusione di getto, precisione dei dettagli, qualità delle superfici; inoltre, non si rendono necessarie le attrezzature ed i materiali ausiliari necessari per una fusione di tipo tradizionale, peraltro risparmiati in tutto o in parte nella fase CAD.

Il processo SLM è stato messo a punto dalla casa tedesca Hofmann, uno dei maggiori produttori mondiali di stampi, partendo dal tentativo di adattare le macchine per sinterizzazione laser di polveri alle esigenze della fabbricazione di stampi con l'obiettivo di ottenere strutture con densità e resistenza comparabili con quelle fuse.

La società Hoffman ha raggiunto l'obiettivo superando la tecnica Selective Laser Sintering (SLS) e mettendo a punto il citato processo SLM denominato LaserCUSING[®] e realizzato con la macchina Concept Laser – M1Cusing, lo stesso tipo di quella impiegata dalla Franco Suisse per la produzione di parte dei provini oggetto della tesi.

Questa tecnologia non presenta, infatti, le limitazioni di quella Selective Laser Sintering: la resistenza meccanica, la durezza e la densità della lega sinterizzata sono nettamente inferiori della lega trattata con il SLM, la cui densità può arrivare ad oltre il 99,8% di quella del materiale base in lingotto.

Le proprietà meccaniche delle parti ottenute con tale tecnologia, come già evidenziato in precedenza, risultano superiori a quelle dei pezzi ottenuti per colata; tali fattori sono attribuibili alla microstruttura orientata ottenuta con il processo SLM.

Le superfici si rivelano regolari e compatte, con microporosità praticamente insistente e granulometria molto fine, vista l'elevata velocità di raffreddamento.

Il processo consiste nello stendere uno strato di polvere metallica su un piano di lavoro; un fascio laser di opportune caratteristiche viene guidato da un computer esterno a colpire lo strato di polvere.

Alternando accensioni e spegnimenti controllati, il laser determina la fusione delle aree dello strato corrispondenti a sezioni dell'elemento da ottenere, lasciando intatta la polvere nelle zone adiacenti, eventualmente corrispondenti a zone cave del pezzo.

Completata l'operazione sul primo strato di polvere, se ne deposita un secondo e si ripete il ciclo fino al completamento del l'oggetto metallico.

La costruzione della struttura metallica avviene quindi strato dopo strato, con spessori normali di $50 \div 100 \mu\text{m}$, ma che possono raggiungere anche i $10 \mu\text{m}$ e permette di realizzare forme complesse con densità omogenea e senza tensioni interne.

Nelle Figure 5.19. e 5.20. è schematizzato il funzionamento del sistema SLM; nel primo sono visualizzati i due passaggi della deposizione della polvere metallica e del passaggio del laser per la fusione, il secondo mostra più in particolare il movimento del pezzo da costruire in funzione dell'azionamento del laser.

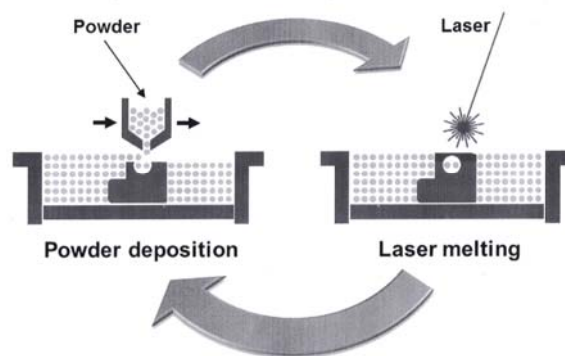


Figura 5.19. *Schema del selective laser melting*

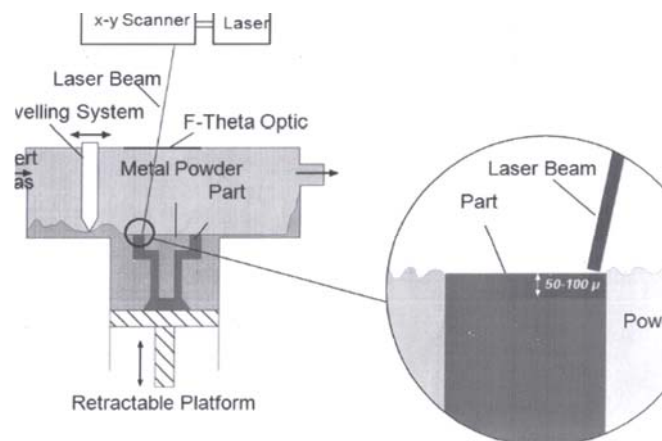


Figura 5.20. *Schema del selective laser melting*

La fusione della polvere di lega è completa e la costruzione della struttura metallica avviene a mezzo laser strato dopo strato e permette di realizzare forme complesse con densità omogenea e senza tensioni interne.

Come è noto, il termine “LASER” è acronimo di Light Amplification By Stimulated Emission of Radiation.

L'emissione si ha allorché un fotone colpisce un elettrone, che viene a trovarsi in una condizione di energia maggiore ossia stimolata; di conseguenza, il fotone è sottoposto ad una induzione, che fa passare l'elettrone in un livello di energia più basso, erogando allo stesso tempo l'energia in forma di un secondo fotone; pertanto, la luce incidente viene amplificata.

La luce trasmessa da un laser è monocromatica e coerente, ovvero le onde luminose presentano solo una lunghezza d'onda ν e sono correlate reciprocamente in una fase fissa.

La luce laser si forma quindi allorché le particelle ricche di energia vengono obbligate tramite quanti di luce incidente ad erogare la loro energia in forma di luce con lunghezza d'onda definita.

La posizione di fase, direzione e polarizzazione dei quanti di luce risulta praticamente identica.

La luce emessa spontaneamente viene amplificata con una emissione indotta e perché possano prevalere i processi di immissione indotti, per un passaggio multiplo dei fotoni laser attraverso il materiale amplificante, è necessaria la presenza di un mezzo attivo al laser.

I quanti di luce stimolanti vengono irradiati da una cosiddetta fonte di pompaggio, ad esempio un lampeggiatore o diodo laser, nel mezzo attivo al laser e qui eccitano l'emissione stimolata.

I fotoni emittenti vengono riflessi sugli specchi ed attraversano così più volte il mezzo attivo al laser prima della loro fuoriuscita in forma di radiazione laser.

Il mezzo attivo al laser consiste in lenti che possono anche essere scomposte in sottili fibre di vetro, che possono essere pompate con i quanti di luce provenienti dai diodi laser.

Grazie alla grande superficie delle fibre in rapporto al loro volume, si ha un buon raffreddamento del mezzo attivo, riducendo le perdite di qualità dei raggi per effetto termico, con notevoli vantaggi rispetto al laser a corpo solido.

Come si è detto, il SLM è un processo di produzione additiva CAM che costruisce parti metalliche dai dati CAD, fondendo i micro-granuli di polvere e determinando l'agglomerazione della massa, che risulta del tutto analoga a quella che si riscontra in lingotti ottenuti da fonderia, con i vantaggi della totale assenza di scorie, di una elevata purezza e di una grande precisione dimensionale e geometrica, con errori contenuti entro $\pm 5/100$ di mm, nonché superiori caratteristiche meccaniche, a parità di composizione della lega, data la particolare cristallizzazione che si verifica durante la solidificazione.

La regione interessata dal fascio laser viene necessariamente portata a fusione per una profondità superiore allo spessore del singolo layer per dare una struttura continua ed omogenea. Pur non prendendo in considerazione la capacità di assorbimento della polveri, la dimensione dello spot laser ed altre caratteristiche, l'ampiezza e la profondità della zona portata a fusione possono essere considerate funzioni della densità di energia assorbita, mentre l'energia applicata viene valutata in aumento con la potenza del laser ed in diminuzione al crescere della velocità e della distanza di scansionamento.

In generale, il processo SLM dipende dalle caratteristiche del laser e del suo scansionamento, dalle peculiarità delle polveri metalliche e dall'andamento della temperatura nei vari punti del sistema; tali fattori risultano necessariamente correlati fra loro.

Se si considera l'altra parte del processo, quella CAD, ovvero le opportunità offerte dai software di progettazione e simulazione, risultano evidenti le potenzialità offerte da questa tecnologia per la realizzazione rapida ed automatizzata di pezzi di qualsiasi grado di complessità.

5.2.3 Aspetti operativi della tecnica SLM

Normalmente, come già accennato, il metodo CAD/CAM prevede la scansione diretta, tramite videocamere, dell'arcata dentale o, in alternativa, del modello che la riproduce; i dati acquisiti con lo scanner vengono utilizzati per creare una progettazione virtuale in 3D della protesi da costruire tramite software capaci di interfacciarsi con il dispositivo di produzione CAM, nel nostro caso il SLM. Per la produzione dei provini utilizzati nello studio, la scannerizzazione non è stata necessaria, avendo essi una forma geometrica semplice, un parallelepipedo delle dimensioni indicate per la prova standard di flessione, per cui l'input per la loro costruzione è stato effettuato con progettazione diretta al computer (v. Figure 5.21. e 5.22.).

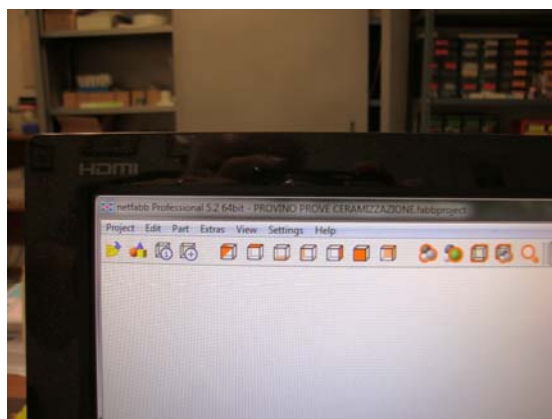


Figura 5.21. Programma di progettazione

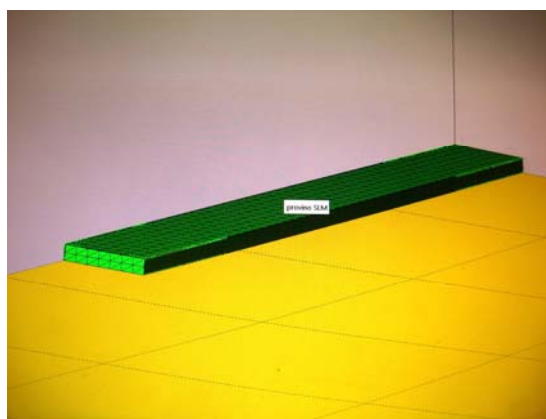


Figura 5.22. Progettazione del provino standard

In tali immagini sono illustrati il monitor del PC di progettazione, con evidenziati il programma di elaborazione dati, ed il disegno del provino secondo le misure prefissate.

Successivamente, sono stati elaborati i supporti del singolo provino e la serie di elementi da costruire come input da fornire alla macchina SLM (v. Figure 5.23. e 5.24.).

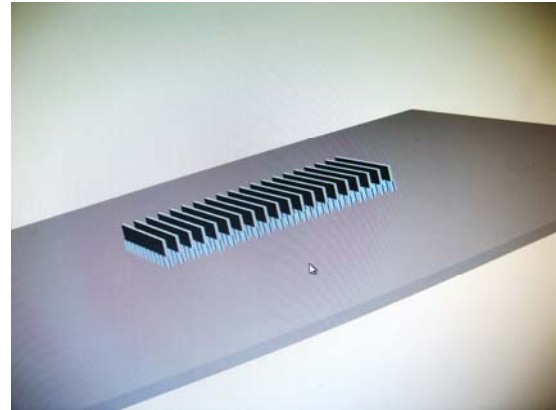
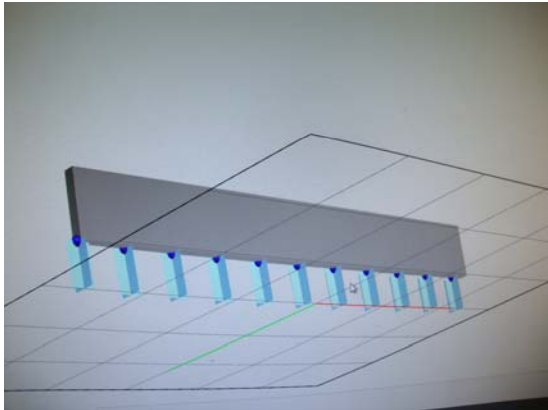


Figura 5.23. *Progettazione dei supporti del provino* **Figura 5.24.** *Progettazione della serie di provini*

Come si vede, la costruzione dei provini è stata programmata con crescita “a lama di coltello”, ovvero, date le dimensioni 25 mm x 3 mm x 0,5 mm (al netto delle tolleranze), la stratificazione è stata effettuata sulla base di 25 mm x 0,5 mm per un’altezza di 3 mm (le altre due configurazioni possibili richiedevano una base di 25 mm x 3 mm con crescita di 0,5 mm oppure una base di 3 mm x 0,5 mm con crescita di 25 mm). Tale configurazione è stata scelta perché recenti studi hanno dimostrato che essa rappresenta il miglior compromesso sia per quanto riguarda il provino in sé, per le migliori caratteristiche meccaniche dovute alla distribuzione ottimale dei grani (più elevati valori di E e di σ_R), sia relativamente alla macchina SLM, in quanto permette di ottimizzarne il carico di lavoro ed i tempi ciclo.

L’impianto a laser “M1 cusing” della Hofmann impiegato per la produzione dei provini oggetto di studio è concepito esclusivamente per la realizzazione di componenti costruttivi tramite il processo *LaserCUSING*[®] (Cusing = acronimo di concept laser + fusing), che consiste nella graduale applicazione stratificata di polvere metallica e successiva fusione di questa sotto l’effetto di radiazione laser in base ad una strategia di esposizione specifica.

In un armadio di comando sito nella parte posteriore della macchina “M1 cusing” si trovano: il PC di comando, l’unità di controllo PLC (Programmable Logic Controller) che gestisce il e ne esegue il programma, gli elementi di controllo e protezione, un alimentatore di rete a 24 V ed un servo-amplificatore per gli assi di movimento. L’armadio con i componenti elettrici ed elettronici viene refrigerato per mezzo di uno scambiatore di calore esterno.

L'elaborazione degli input del componente costruttivo da realizzare, provenienti dalla progettazione precedente, avviene tramite il programma "3D-Software *Magics*", con cui impartire le istruzioni per la stratificazione del componente CAD (v. Fig. 5.25.).

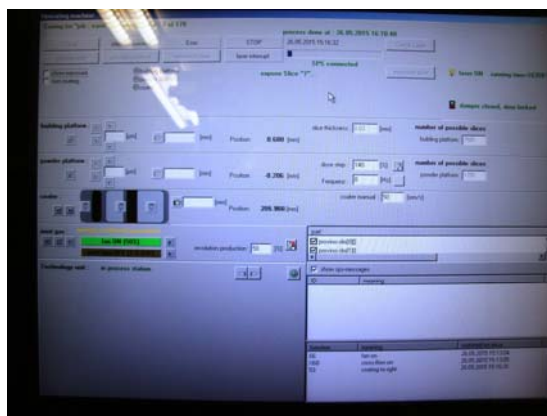


Figura 5.25. Monitor con i dati di input operativi

Le stratificazioni vengono suddivise in cosiddette "islands". La superficie viene distribuita in un processo stocastico durante l'esposizione sulle "islands". In tal modo si riduce notevolmente la formazione di tensioni nei componenti costruttivi dovute ai passaggi riscaldamento – raffreddamento, con vantaggi dal punto di vista qualitativo.

Come standard i dati vengono letti in formato CAD *stl* (file *. *stl*). Il record dei dati di stratificazione o "slices" (file *. *cls*) è trasmissibile solo al software della macchina "M1 cusing", il quale è disposto per le operazioni di comando e monitoraggio del processo, la selezione, copia e posizionamento dei componenti costruttivi, la selezione e l'attribuzione dei parametri ed il calcolo dei tempi di costruzione, le segnalazioni di stato e protocolli. Per lo scambio dei dati fra il software della macchina ed il sistema laser viene impiegato il software *VMC_HK* (*Visual Markin Controller HK*), che viene avviato automaticamente assieme al PC del laser. L'allacciamento alla rete informatica è Ethernet 100 Mb/s. Il laser viene controllato, a livello centrale, attraverso la Rofin Control Unit (RCU).

La maggior parte dei moduli di controllo è accoppiata direttamente al CAN.Bus. l'interfaccia operativa RCU è la cosiddetta GUI (Graphical User Interface). Nella GUI si possono predefinire parametri specifici al laser e consultare le segnalazioni di stato del laser stesso.

L'impianto della Hofmann dotato di un sistema laser in fibra 200 F di Yb:YAG; la massima potenza di uscita è di 200 W in esercizio continuo e la luce laser emessa ha una lunghezza d'onda di 1075 nm (nel campo dell'infrarosso), secondo normativa EN 60825 – 1/94 – classe di protezione 4.

I componenti dell'apparecchiatura "M1 cusing" sono la macchina omonima, il gruppo di generazione del laser con relativa unità di raffreddamento e l'apparecchio di aspirazione e filtrazione.

Le parti costituenti la macchina "M1 cusing" sono sia esterne che interne.

I componenti esterni sono:

- La stazione handling (v. Fig. 5.26.), nella quale viene attrezzato o disattrezzato il modulo



Figura 5.26. Stazione handling

di costruzione e viene caricata la polvere metallica per il dispositivo di riempimento; per la costruzione del componente progettato, il modulo di costruzione viene portato per mezzo della stazione handling nella stazione di processo.

- La stazione di processo (v. Fig. 5.27.), nella quale viene realizzato il componente costruttivo.



Figura 5.27. Stazione di processo

Il processo *LaserCUSING*[®] avviene in atmosfera di gas protettivo (argon o azoto) per cui la camera di lavorazione dev'essere ermeticamente chiusa durante il processo; nella parte anteriore della stazione di processo vi sono i sistemi di comando e controllo.

I componenti interni sono:

- Il modulo di costruzione (v. Fig. 5.28.), nel quale, in ogni fusione con il laser, la lega di costruzione viene alimentata in orma di finissima polvere nel deposito di rivestimento.

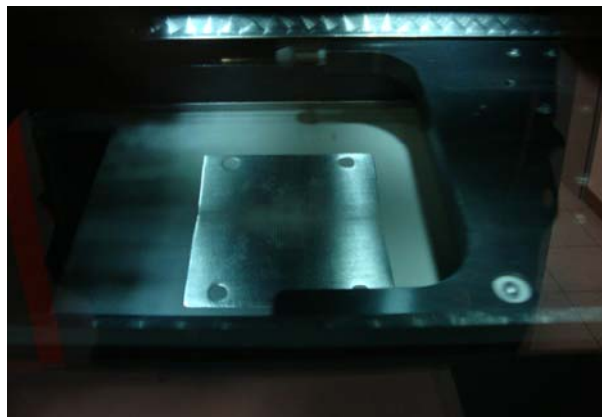


Figura 5.28. *Modulo di costruzione*

Con la traslazione del dispositivo verso sinistra, la polvere viene trasportata e stesa sul componente da costruire; quella in eccesso viene raschiata via durante il processo ed accumulata nel trabocco adiacente.

Il materiale di costruzione viene applicato in spessori definiti sulla piastra di costruzione e quindi sottoposto a fusione in corrispondenza dei dati di stratificazione del componente tramite fascio laser; nella macchina della Hofmann i dati di stratificazione possono variare in un intervallo compreso fra 20 e 100 μm ; nel caso in esame si è trattato di 30 μm .

Il modulo di costruzione viene traslato tramite un motore elettrico con vite e madrevite; con analogo sistema viene alzata e abbassata la piattaforma di dosaggio. Tali sistemi permettono di avere elevata precisione negli spostamenti.

In corrispondenza ad ogni fusione, il modulo di costruzione viene bloccato nella camera di costruzione per mezzo di perni azionati da un sistema pneumatico.

- Il laser, che eroga la sua potenza in modalità continuous wave (cw) ed è alimentato attraverso un foto-conduttore ovvero una fibra di trasporto.

Esso può essere inserito solo quando il modulo di costruzione si trova all'interno della stazione di processo e mentre la camera di costruzione è chiusa e bloccata.

Attraverso la fibra di trasporto il fascio luminoso viene proiettato dal generatore verso la

lente della testina di scansione.

Il sistema ottico del laser concentra i fasci di luce sulla polvere metallica, fondendola, in corrispondenza della superficie del componente costruttivo (v. Figg. 5.29. e 5.30.).

Il laser viene raffreddato con acqua fatta circolare in un impianto installato nel suo sistema di alimentazione.

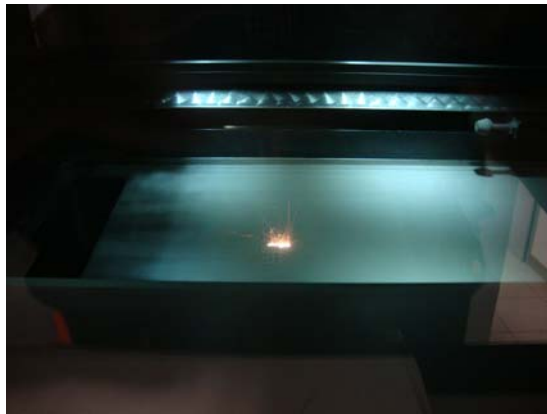


Figura 5.29. *Laser in azione sullo strato di polvere metallica*



Figura 5.30. *Laser in azione sullo strato di polvere metallica – vista ravvicinata*

L'applicazione di ogni strato viene comandata da input in sequenza.

Per la costruzione dei 20 provini SLM studiati della tesi (v. monitor in Fig. 5.31.) sono stati necessari 170 input, come indicato dal monitor della macchina nella videata riguardante come esempio il 64° passaggio (Fig. 5.32.).

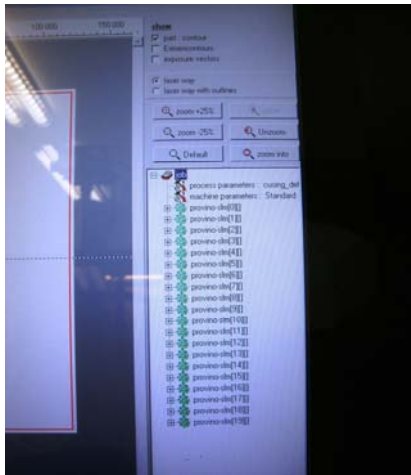


Figura 5.31. Input per la serie di 20 provini

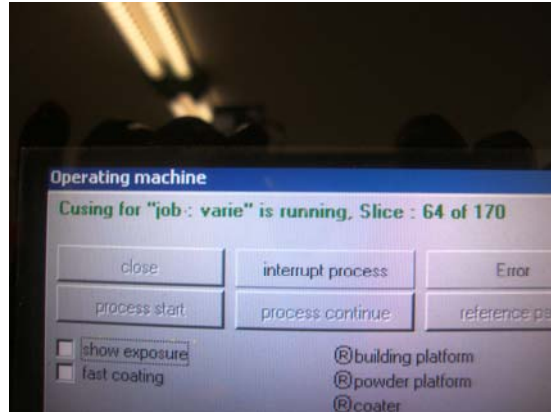


Figura 5.32. Macchina SLM al 64° passaggio

La fusione laser avviene in ambiente controllato con l'uso di gas inerti immessi in sovrappressione nella camera di costruzione per prevenire l'ossidazione della superficie dei componenti costruttivi ed evitare porosità conseguenti ad assorbimento di gas che possono avvenire nei processi di fusione convenzionale.

Il gas impiegato nella produzione del caso è azoto, alimentato in circuito chiuso (20 ÷ 50 l/min) alla pressione di 5 bar (v. Figg. 5.33. e 5.34.).



Figura 5.33. Bombola di azoto



Figura 5.34. Gruppo riduttore di pressione dell'azoto

La parte di ossigeno residuo nella stazione di processo viene misurata ed il gas inerte viene immesso in funzione della percentuale di ossigeno ed il laser entra in funzione solo quando tale percentuale scende sotto un valore minimo prefissato (1,9 %) (v. Figure 5.35. e 5.36.).



Figura 5.35. Gas inerte bloccato (%O₂ > 1,9%)

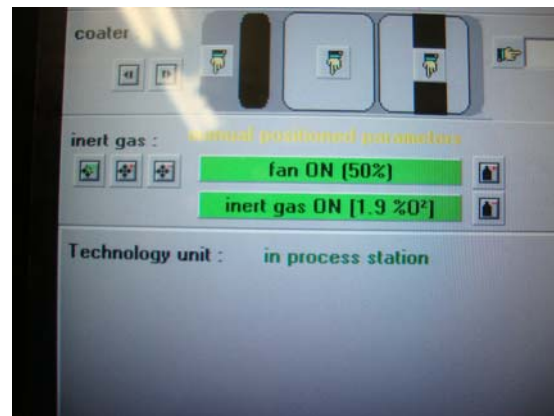


Figura 5.36. Accesso gas inerte (%O₂ = 1,9%)

I fumi di fusione e le polveri in atmosfera (vapori di metallo, particelle grossolane, ecc.) che si formano durante il processo vengono trattati tramite un apparecchio di aspirazione e filtrazione che assicura il circuito di gas inerte all'interno della macchina.

Il campo di esposizione massimo della macchina è di 250 mm x 250 mm.

La potenza totale assorbita dall'impianto è di 7,4 kW.

Dopo il processo, basta separare il componente realizzato dalla piastra di costruzione e dalla struttura di sostegno e sottoporlo quindi alla eliminazione dei supporti di partenza.

La Figura 5.37. mostra il laser mentre effettua la fusione di uno strato; sono visibili i bordi dei provini oggetto della tesi, sui quali il laser è già passato; la Figura 5.38. mostra le tracce dei provini dopo l'arresto del laser e prima dell'applicazione di un ulteriore strato di polvere metallica.



Figura 5.37. Laser in azione – visibili i bordi dei provini



Figura 5.38. C. s., dopo l'arresto del laser

5.3 Comparazione delle due tecnologie

Dal punto di vista operativo, i vantaggi della produzione di manufatti in metallo-ceramica con la tecnologia SLM sono evidenti: le operazioni che portano al prodotto sono eseguiti in modo automatico, eliminando tutta una serie di passaggi necessari alla colata a cera persa quali la modellazione in cera, la predisposizione dei canali e dei perni di colata, la messa in rivestimento, il preriscaldamento del rivestimento (prima per eliminare la cera e poi per compensare il ritiro della lega), la fusione e la colata, l'estrazione del prodotto dal rivestimento con relative operazioni di pulizia. Le due tecniche hanno in comune la necessità di eliminare i perni di colata o i supporti di sostegno nel caso del SLM con appositi dischi separatori (marca Lima, v. Figura 5.39).



Figura 5.39. Disco separatore utilizzato per taglio supporti

Per contro, la tecnica classica della colata a cera persa, pur esigendo abilità manuale dell'operatore, non richiede strumenti particolarmente costosi, mentre la tecnica SLM richiede attrezzature e macchine di costo elevato, come costosa è la loro manutenzione.

Si sottolinea, inoltre, che la modellazione richiede analoghe capacità da parte degli addetti alle lavorazioni, pur essendo fisica da un lato e virtuale dall'altro.

Anche per quanto riguarda quest'ultimo aspetto, però, si evidenzia con il SLM vengono evitati il lavoro dell'odontoiatra riguardante il rilevamento delle impronte e quello dell'odontotecnico relativo allo sviluppo dei modelli, in quanto operazioni sostituite rispettivamente dall'utilizzo di scanner e di computer per l'elaborazione delle forme.

Ovviamente, visti i costi la tecnologia SLM non è alla portata del laboratorio odontotecnico artigianale, ma ditte specializzate come la Franco Suisse sono in grado di evadere gli ordini "virtuali" degli odontotecnici che vogliono arrivare rapidamente alla costruzione della struttura metallica della protesi, per poi rifinirla e ceramizzarla, semplicemente progettandola al computer e trasmettendo i dati al sistema SLM.

5.4 Trattamenti delle strutture metalliche

In vista della ceramizzazione, i campioni metallici oggetto dello studio sono stati sottoposti a trattamenti delle superfici in funzione dei diversi risultati che lo studio si prefiggeva di analizzare.

Fermo restando quanto previsto dalla normativa UNI EN ISO 9693, dapprima è stata effettuata una finitura superficiale identica per tutti i campioni, quindi sono state predisposte 3 serie di campioni ottenuti per colata e 3 prodotti con il SLM

Successivamente, i provini sono stati ceramizzati senza alcun ulteriore trattamento superficiale, una serie senza l'operazione di sabbiatura, una serie dopo sabbiatura con grana fine ed una serie dopo sabbiatura con grana grossa.

Per rendere individuabili i provini, essi sono contrassegnati con i seguenti criteri:

- le serie di campioni ottenuti per fusione sono state indicate con la lettera A;
- le serie di campioni ottenuti con SLM sono state indicate con la lettera B;
- i provini non sabbiati sono stati distinti dal numero I, seguente la lettera della serie;
- i provini sottoposti a sabbiatura con grana fine sono stati distinti con il numero II;
- i provini sottoposti a sabbiatura con grana grossa sono stati distinti con il numero III;
- ogni elemento di una serie è stato infine segnato con un numero in sequenza da 1 a 6.

Ad esempio, sono stati contrassegnati a mezzo pennarello indelebile:

- il secondo campione della serie ottenuta per fusione non sottoposta a sabbiatura, con la scritta A-I-2;
- il quarto campione della serie ottenuta con SLM sottoposto a sabbiatura con grana fine, con la scritta B-II-1.

Tali esempi sono illustrati rispettivamente nella seguente Figura n. 5.40..

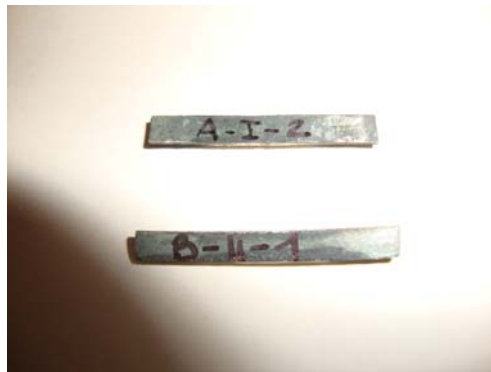


Figura 5.40. *Marchatura provini*

5.4.1 La preparazione preliminare

Per avere una superficie di partenza identica per tutti i provini, essi sono stati “tirati” con abrasivi sinterizzati di ossido di alluminio (corindone – Al_2O_3), costituiti in strumenti rotanti a taglienti geometricamente non determinate; tale operazione consiste nella produzione di una superficie satinata.

Secondo alcuni ricercatori, l'interfaccia metallo-porcellana può essere influenzata dalla direzione con cui viene “tirata” la lega durante tale operazione preliminare, specificando che per avere risultati ottimali essa dovrebbe essere eseguita agendo in una sola direzione.

Tale indicazione è stata seguita nella preparazione dei provini (v. Figura 5.41.), anche per avere omogeneità nella qualità delle superfici dei campioni.



Figura 5.41. Operazione di tiratura di un provino

La satinatura è un tipo di finitura sempre più usata nella produzione di manufatti metallici, in quanto più facile da ottenere rispetto alla lucidatura e meno delicata nell'utilizzo del prodotto; inoltre, essa elimina eventuali difetti superficiali senza eccessiva asportazione di materiale.

La satinatura effettuata sui provini ha prodotto una rugosità estremamente bassa, equivalente ad una rettifica o una lappatura, essendo stato utilizzato uno strumento abrasivo a grana 80 DIN molto fine con $Ra = 0,5 \div 0,6 \mu m$.

Si evidenzia, quindi, che tale operazione non ha prodotto una rugosità tale da dare effetti ritentivi sulla ceramica.

Dopo la rifinitura, le dimensioni dei provini metallici, fissate dalla normativa, sono state controllate con calibro centesimale di precisione (v. esempi di misurazioni di un provino nelle Figure 5.42., 5.43. e 5.44.).



Figura 5.42. Lunghezza provino

Figura 5.43. Larghezza provino

Figura 5.44. Spessore provino

5.4.2 La sabbiatura

Questa operazione elimina eventuali sostanze contaminanti ed aumenta la superficie disponibile; la superficie sabbiata ha perciò maggiore energia superficiale; ne consegue che se questa viene adeguatamente bagnata dalla ceramica, aumenta la forza del legame dal punto di vista chimico, la sabbiatura crea, inoltre, irregolarità e sottosquadri che incrementano la forza del legame dal punto di vista meccanico grazie alle ritenzioni così prodotte che danno aggrappamento della ceramica alla superficie della lega.

Per sue serie di campioni di ciascun tipo (fusione classica e sistema SLM), si è deciso di procedere alla sabbiatura per avere una superficie di ceramizzazione scabra, differenziata per granulometria del materiale abrasivo.

Va premesso che la rugosità dipende dalla grandezza della graniglia, dalla forma dei singoli grani e dalla pressione; sull'ultimo fattore si è deciso di non intervenire per non introdurre eccessivi parametri di processo, per cui è stata adottata la pressione media costante di circa 4 atm, la più comunemente utilizzata.

Per quanto concerne la forma, i granuli di abrasivo devono essere di forma irregolare e spigolosa per asportare materiale dalla superficie; gli abrasivi, inoltre, devono essere puri, di grana uniforme e non polverosi.

Il materiale scelto per la sabbiatura della lega Co-Cr, vista la durezza di questa, è l'allumina, ossido anfotero dell'alluminio di formula chimica Al_2O_3 . La forma cristallina più comune dell'allumina, l'ossido dell' α -alluminio, è nota come corindone ed ha un reticolo di Bravais trigonale. Il corindone è molto duro (occupa il nono posto nella Scala di Mohs) e proprio la sua durezza lo rende idoneo all'impiego come abrasivo per la lega in questione.

I produttori di materiali per odontotecnica ritengono il corindone (puro al 99,8%) sufficientemente "aggressivo" per le leghe Co-Cr, indicando specificamente nelle etichettature dei loro prodotti che essi sono specifici per produrre "rugosità di ritenzione su

metalli per ceramica”.

Per preparare la superficie ritentiva per la ceramica, indicano granulometrie che di solito vanno da 150 a 50 μm con pressioni operative di 2 ÷ 6 atmosfere per un tempo di circa 15 s; con la riduzione delle dimensioni dei grani dell’abrasivo, la sabbiatura è più fitta, ma la superficie è meno incisa.

In ogni caso, essi consigliano di evitare sabbie con granulometria troppo fine in quanto i granuli tendono a rimanere conficcati nel materiale metallico.

Riguardo alle fasi operative, sono state seguite le raccomandazioni dei produttori di materiali per metallo-ceramica cioè è stata utilizzata sabbia sempre nuova; la pressione impiegata è stata di 3 ÷ 4 atm; rispetto alla superficie da trattare sono stati tenuti un angolo di sabbiatura di 45° ed una distanza costante tra superficie e ugello della sabbiatrice di circa 8 ÷ 10 cm e si è avuto cura di sabbiare in maniera omogenea per ottenere una ritenzione ottimale.

La sabbiatrice utilizzata, marca Qualident, è specifica per il tipo di operazioni descritte ed è illustrata nelle seguenti Figure 5.45. e 5.46..



Figura 5.45. La sabbiatrice - esterno



Figura 5.46. La sabbiatrice – interno, con ugelli

Come accennato, per gli scopi prefissati dalla tesi, le tre serie di sei provini ottenuti per fusione sono state avviate alla ceramizzazione:

- una senza sabbiatura, ovvero con gli elementi nello stato in cui si trovavano dopo essere stati tirati con la fresa;
- una dopo sabbiatura degli elementi con sabbia a grana molto fine con granulometria da 50 μm Dentalfarm AP-270, utilizzo monouso in sabbiatrice con ugello \varnothing 0,5mm;
- una dopo sabbiatura degli elementi con sabbia a grana grossa con granulometria da 125 μm Renfert Cobra, utilizzo monouso; di quest’ultima sabbia si riproduce un ingrandimento in Fig. 5.47., nel quale si osservano gli spigoli vivi dei grani, a vantaggio

dell'effetto abrasivo.

Le stesse operazioni sono state seguite per le tre serie di sei provini ottenuti con la tecnica SLM. La seguente Figura 5.48. mostra alcuni esempi.

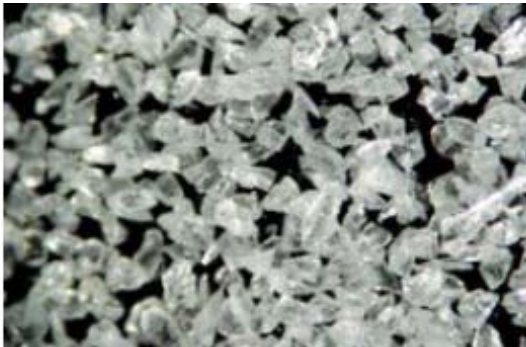


Figura 5.47. Sabbia Renfert Cobra da 125 μm

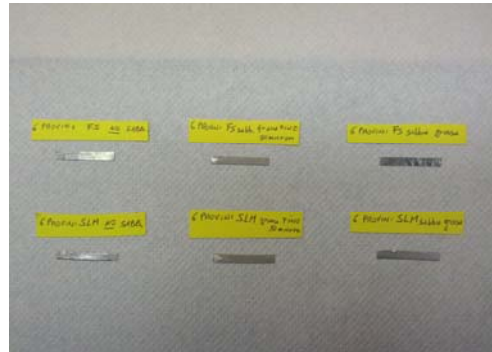


Figura 5.48. Provini pronti per essere ceramizzati

5.4.3 La pulizia dopo sabbiatura

La pulizia della superficie da ceramizzare è fondamentale perché il particolato derivante dalla sabbiatura e rimasto adeso alla superficie metallica impedisce il bagnamento di questa da parte della ceramica, con le ovvie conseguenze; tale operazione è stata effettuata con vapore alla pressione di 8 atmosfere prodotto da un generatore marca Effegi Brega modello Multivap, proiettato da una pistola con ugello (v. Figura 5.49).



Figura 5.49. Vaporiera impiegata per la pulizia dei provini

Capitolo 6

La ceramizzazione

I provini ottenuti con le due tecniche sopra descritte sono stati tutti ceramizzati allo stesso modo.

Le leghe non nobili per metallo-ceramica possono essere ceramizzate con qualsiasi ceramica dentale, purché, come si è visto, il suo coefficiente di espansione termica (CET) sia appropriato.

Il CET di molte ceramiche si modifica in funzione del numero di cotture e del tempo di mantenimento in forno, per cui più le cotture sono numerose e lunghe, tanto maggiore diventa il CET della ceramica.

La ceramica Carmen CCS scelta per lo studio non presenta tale problema in quanto presenta un valore di CET pressoché costante durante la sinterizzazione.

La suddetta ceramica viene fornita in cofani (v. Fig. 6.1.) contenenti opaco universale - pasta in siringa (v. Figura 6.2.), massa dentina (v. Figura 6.3.), massa incisale, neutro trasparente, liquido per modellazione (v. Figura 6.4.), quest'ultimo contenete additivi che mantengono più a lungo l'impasto umido e rendono il materiale più lavorabile durante tutta la stratificazione. Tutti i prodotti sono già pronti all'uso.



Figura 6.1. Cofano fornitura ceramica

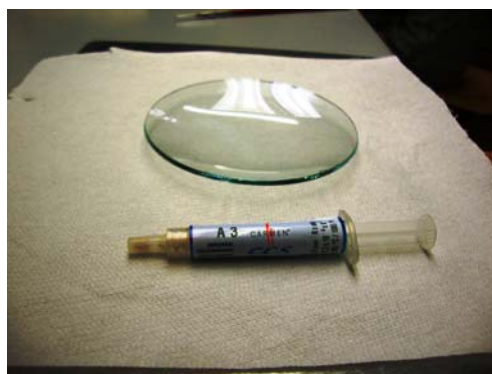


Figura 6.2. Siringa contenete la massa opaca



Figura 6.3. *Massa dentina*



Figura 6.4. *Liquido per modellazione*

Come più specificamente riferito al paragrafo 2,2 l'opaco universale in pasta e la dentina sono essenzialmente vetro-ceramiche sintetiche leucitiche ed il liquido di modellazione è composto da acqua distillata ed alcoli polivalenti.

6.1 Aspetti operativi della ceramizzazione

Si tratta di un lavoro complesso in quanto richiede, oltre all'abilità dell'operatore, varie cotture di sinterizzazione ed ogni cottura richiede diverse operazioni.

Si premette che la produzione di ogni strato prevede le fasi dell'applicazione della ceramica (o modellazione), dell'asciugatura, dell'essiccazione e della sinterizzazione.

Non è detto, poi, che ogni strato comporti una sola applicazione, per cui l'applicazione dell'opaco può richiedere vari passaggi, ciascuno con le fasi sopra indicate.

Nella fattispecie, per quanto riguarda l'opaco, dapprima si applica sulla matrice metallica ossidata un primo sottilissimo strato che dev'essere perfettamente aderente alla lega, cioè l'impasto deve bagnare adeguatamente la sottostruttura.

Su questo punto sono necessarie alcune digressioni teoriche.

Questo bagnamento riguarda la ceramica "cruda" (cioè prima della cottura), la cui tenuta è la risultante di diversi parametri: il tipo di polvere; la superficie specifica, la morfologia e le caratteristiche superficiali dei grani (ad esempio, le cariche elettriche superficiali).

Poiché l'impasto ceramico è praticamente una sospensione colloidale, le sue particelle dispongono di cariche elettriche di entrambi i segni. La carica superficiale di una particella ne determina le caratteristiche, come ad esempio, dal punto di vista reologico, la stabilità della

sospensione polvere – liquido e quindi anche la sua tenuta sulla struttura metallica prima della sinterizzazione (v. Figura 6.5.).

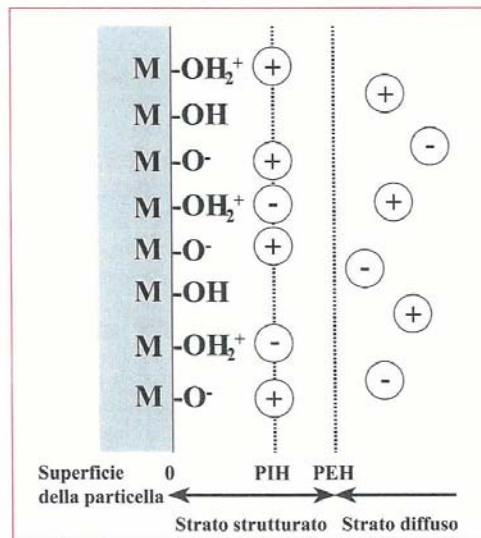


Figura 6.5. Rappresentazione dell'interfaccia solido – sospensione acquosa

Il potenziale elettrocinetico di una particella è la misura della carica totale che tale particella acquisisce in un determinato ambiente; l'entità di detto potenziale indica la forza repulsiva tra i grani e può servire a prevedere la stabilità dell'impasto polvere – liquido e, di conseguenza, la tenuta della massa ceramica applicata alla struttura metallica prima della cottura.

Gli esperimenti eseguiti hanno mostrato per la ceramica della ditta Dentaurum un potenziale nel liquido di modellazione pari a 700 mV, ben superiore ai circa 550 mV presentati dalle ceramiche tradizionali con il proprio liquido di modellazione.

Il valore del potenziale della ceramica Dentaurum denota una migliore tenuta dell'impasto sulla sottostruttura metallica ovvero una migliore modellabilità della ceramica prima della sinterizzazione.

Un altro fattore da tenere in considerazione con riguardo alla tenuta della ceramica “cruda” è la ripartizione granulometria della polvere, che gioca pure un ruolo importante. Infatti, non si deve considerare solo la granulometrica media della ceramica, ma anche la sua ripartizione complessiva, come illustrato in Fig. 6.6.

L'ottimizzazione della dimensione delle particelle, della morfologia dei grani e delle proprietà superficiali della polvere della ceramica in questione permette la migliore gestione della modellazione prima della sinterizzazione grazie all'eccellente tenuta dell'impasto ceramica-liquido sulla sottostruttura metallica.

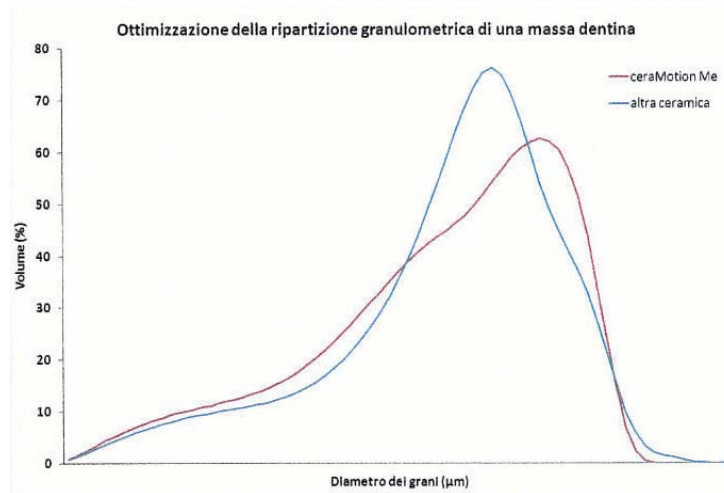


Figura 6.6. Ripartizione granulometria della polvere di ceramica Dentaurum confrontata con quella di una ceramica tradizionale.

Ciò premesso, l'operazione di ceramizzazione è iniziata miscelando accuratamente l'opaco in pasta universale fino ad ottenere una consistenza cremosa (v. Fig. 6.7.).



Figura 6.7. Miscelazione dell'opaco

Successivamente, è stato steso con un pennello sulla sottostruttura metallica l'opaco in due strati: il primo molto diluito, secondo la tecnica "wash brand", steso in modo uniforme e coprente, sottilissimo e perfettamente aderente alla lega, sinterizzato alla temperatura ed osservando strettamente le condizioni di ciclo poste dal produttore della ceramica (si veda in proposito quanto riportato più avanti).

Questo strato ha consistenza acquosa per ottenere, per quanto visto prima, un buon bagnamento della superficie metallica e ciò fa sì che il primissimo strato ceramico sia in situ

al momento della cottura, per cui la ceramica, quando rammollisce, bagna a sua volta, con tutto quello che ne consegue dal punto di vista del legame.

Dopo la cottura, sul primo strato di opaco ne è stato applicato un altro con identiche caratteristiche chimico-fisiche ed intimamente connesso con il primo. L'opaco deve avere una elevata concentrazione di ossidi metallici che favoriscono lo sviluppo del legame con la lega.

Alla sinterizzazione dell'opaco sono seguite la miscelazione e l'applicazione della dentina (v. Figure 6.8. e 6.9.).

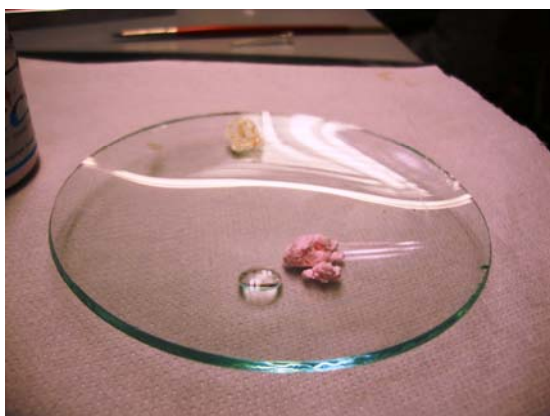


Figura 6.8. *Polvere e liquido per la dentina*



Figura 6.9. *Applicazione della dentina*

Gli strati di ceramica opaca sono stati applicati sul lato della lamina metallica opposto a quello dov'era apposto il numero identificativo, rispettando le indicazioni della norma UNI EN ISO 9693 (si veda in proposito il Cap. 7), con la lunghezza del tratto di ceramica pari a $mm\ 8\pm 1$, posizionato simmetricamente in centro alla lamina, la larghezza uguale a quella della lamina metallica $mm\ (3\pm 0,1)$ e lo spessore complessivo (opaco + dentina) dopo sinterizzazione di $mm\ (1,1\pm 0,1)$.

6.2 Il forno per la ceramizzazione

Il forno impiegato per la sinterizzazione dei vari strati di ceramica è specifico per tale operazione: è in grado di raggiungere temperature elevate ed è dotato di pompa di aspirazione per creare il vuoto nella camera di riscaldamento.

Il riscaldamento dev'essere tale da portare a rammollimento la fase vetrosa della ceramica e riempire i pori esistenti fra grano e grano, il vuoto serve a far sì che non rimanga aria che impedisca il completo riempimento dei pori e, pertanto, impedire che restino porosità nella

ceramica.

Per la sinterizzazione dei vari strati della ceramica è stato utilizzato un forno Sato Lui7 (v. Figura 6.10.).



Figura 6.10. Forno per ceramiche Sato Lui7

Tale forno ha i comandi delle velocità di salita della temperatura, dei tempi di permanenza dei manufatti nella camera di cottura, delle temperature di sinterizzazione e del valore del vuoto praticato nella camera a controllo elettronico, per cui è possibile impostare un programma che prevede le varie fasi della sinterizzazione. I parametri previsti per le varie masse ceramiche sono:

- la temperatura iniziale [°C]
- il tempo di essiccazione (necessaria per eliminare ogni traccia di liquido) [min];
- la velocità di salita della temperatura [°C/min];
- la temperatura di inizio del vuoto [°C];
- la temperatura di fine del vuoto [°C];
- la temperatura finale di sinterizzazione [°C];
- il tempo di mantenimento alla temperatura finale [min].

La parte termo-meccanica del forno consiste in una camera di cottura riscaldata elettricamente a resistenza, connessa tramite tubazione alla pompa del vuoto; in un piattello mobile di chiusura della camera di cottura posta superiormente; il piattello è mobile verticalmente, azionato da motore elettrico.

Prima delle operazioni di sinterizzazione, il forno:

- dev'essere disidratato in quanto le sue parti refrattarie per non assorbire troppa energia sono costituite da una ceramica leggera e porosa, con bassa inerzia termica; tuttavia, le micro-cavità capillari della struttura porosa sono sede ideale per il deposito di piccole quantità di

- acqua provenienti dal liquido dell'impasto ceramico durante la fase di essiccazione; questi depositi, anche se in quantità minime, possono dare problemi di vuoto, temperatura e inquinamento; il ciclo di disidratazione consiste in una cottura senza nulla all'interno della camera, con una temperatura di 1050°C per 30 minuti, sotto vuoto; al termine della disidratazione è possibile eseguire la decontaminazione;
- dev'essere decontaminato, poiché durante il ciclo di cottura le leghe inserite nella camera di sinterizzazione possono reagire con l'atmosfera, seppur rarefatta dalla depressione creata dalla pompa del vuoto, ossidandosi (come nel caso della lega oggetto di studio), e l'ossidazione avviene molto più rapidamente con l'aumentare della temperatura, con incremento esponenziale; con l'ossidazione e fenomeni di sublimazione possono verificarsi depositi nelle porosità del refrattario, per cui è necessario procedere periodicamente con la decontaminazione della camera di cottura; il procedimento si effettua impiegando pastiglie di grafite che danno luogo ad una reazione di ossido-riduzione con gli ossidi contaminanti; il ciclo di decontaminazione è simile a quello della disidratazione, con temperatura finale di 1040°C, velocità di salita di 100°C/min e sotto vuoto; i forni che maggiormente vanno curati sotto questo punto di vista sono quelli che utilizzano grande varietà di leghe, sia nobili che non nobili; idealmente, la decontaminazione non è necessaria utilizzando una singola lega;
 - dev'essere tarato periodicamente con specifico test che permetta la corretta valutazione della sequenza di cottura cioè la precisa concordanza delle temperature raggiunte dal forno nelle varie fasi con i valori indicati nelle tabelle di cottura; il ciclo di taratura prevede un preriscaldamento di 3 minuti a 650°C, una temperatura finale di a 960°C senza vuoto, con velocità di salita di 60°C/min fino ed una permanenza a 960°C per 1 minuto e mezzo;
 - dopo l'uso dev'essere lasciato con la camera chiusa (piattello mobile alzato) per evitare che incameri umidità.

6.3 Il ciclo di sinterizzazione

Per ogni strato ceramico, dopo la modellazione, la condensazione ottenuta con vibrazione per far emergere il liquido in eccesso, l'asciugatura e l'essiccazione effettuata con il provino supportante lo strato posizionato sul piattello posto davanti all'imboccatura del forno acceso, viene eseguita la sua sinterizzazione con la cottura nel forno.

La Dentaurum, casa produttrice della ceramica impiegata nelle esperienze, riferisce che la durata complessiva dei vari cicli di cottura è stata ottimizzata per consentire risparmio e, quindi, aumentare la produttività grazie all'elevata temperatura iniziale ed alla rapida salita

della temperatura del forno. Il costruttore prescrive quindi, per ognuno degli strati ceramici, descritti al paragrafo precedente che venga seguito un preciso programma di sinterizzazione. Come previsto dalla normativa UNI EN ISO 9693, la sola cottura finale ha dato superfici lucide per le ceramiche opaca e dentina; la ceramica Carmen CCS non richiede impiego di specifici materiali per la glasatura, che si ottiene con la permanenza della ceramica nel forno per un tempo specifico.

Nella seguente Tabella 6.1. è riportato il programma standard dei vari strati, con sinterizzazione effettiva effettuata sotto vuoto e mantenimento alla T finale senza vuoto.

	Temp. Iniziale [°C]	Essiccaz. [min]	Velocità di salita [°C/min]	Temp. inizio vuoto [°C]	Temp. fine vuoto [°C]	Temp. finale [°C]	Manten. finale [min]
Opaco in pasta, cottura 1 + 2	500	6	75°	500	930	930	1 (no vuoto)
Dentina	550	6	65°	550	870	870	1 (no vuoto)
Glasatura	550	4	75°	-	-	870	1 (no vuoto)

Tabella 6.1. Programma standard sinterizzazione ceramica Carmen CCS

Nella documentazione fotografica che segue (Figg. 6.11. – 6.17.) è illustrato il forno con un campione di prova in varie fasi della cottura di ceramica di base (opaco) e ceramica di corpo (dentina), con i parametri indicati in tabella per opaco e dentina; in particolare, viene mostrato il display con indicazione dei dati impostati.



Figura 6.11. Dati impostati: essiccazione opaco

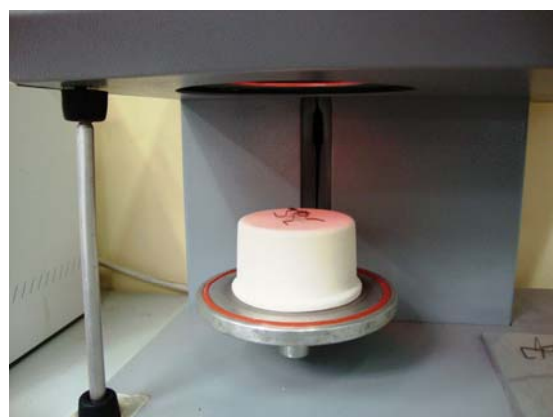


Figura 6.12. Fase di essiccazione dell'opaco



Figura 6.13. Dati impostati: velocità di salita T cottura opaco



Figura 6.14. Dati impostati: T iniziale e finale cottura opaco



Figura 6.15. Dati impostati: tempo sosta [min] opaco con vuoto



Figura 6.16. Dati impostati: T cottura dentina e valore del sotto vuoto [mm Hg]



Figura 6.17. Dati impostati: T iniziale e finale dentina

Gli strati di ceramica applicati sono: uno strato di impasto ceramico molto diluito o “latte” o “wash”, atto a penetrare nelle asperità del substrato metallico e garantire la massima adesione, uno di ceramica opaca e due di massa dentina, fino a raggiungere lo spessore previsto dalla normativa.

In totale, quindi, sono state eseguite quattro operazioni di cottura, con i cicli sopra indicati.

Dopo la sinterizzazione, è stata verificata la corrispondenza delle misure dello strato totale di ceramica alle quote assegnate dalla normativa e lo stato della sua superficie dopo la cottura finale.

Mentre la superficie presentava una glasatura adeguata, sono stati necessari interventi di rifinitura della forma rettangolare della ceramica, con rimozione di parte di essa tramite un disco da taglio per ceramica allo scopo di riportarla alle misure indicate.

Nelle seguenti Figure 6.18. e 6.19. sono riportati due esempi delle misurazioni effettuate sui provini dopo la ceramizzazione.



Figura 6.18. *Lunghezza ceramica*



Figura 6.19. *Spessore totale provino*

Capitolo 7

La prova di flessione

In base a quanto già esposto, per la parte sperimentale sono stati impiegati provini come da normativa ISO sia per quelli prodotti per fusione e colata sia quelli ottenuti con il processo SLM. La norma UNI EN ISO 9693-1 (prova di Schwickerath) impone alle aziende produttrici di leghe dentali di misurare e valutare dal punto di vista quantitativo la forza di adesione metallo-ceramica di ogni singola lega prodotta.

Le misurazioni dell'adesione realizzate con tale prova consentono di prevedere il comportamento del materiale sotto stress. Ciò può essere una prima previsione dell'invecchiamento futuro del materiale in bocca al paziente. Le analisi effettuate dopo i test sono state finalizzate allo studio delle superfici metalliche prima ceramizzate e poi delaminate allo scopo di approfondire l'indagine sul legame metallo-ceramica.

Come descritto nei capitoli precedenti, tutti i provini sono stati costruiti rispettando la normativa prevista.

7.1 La normativa ISO sulla metallo-ceramica

La norma UNI EN ISO 9693-1 (edizione febbraio 2012) specifica nella Parte 1 (Sistemi metallo-ceramici) i metodi di prova per la determinazione della compatibilità di materiali metallo-ceramici utilizzati per restaurazioni dentali mediante le prove per struttura composita (la Parte 2 riguarda i sistemi ceramico-ceramici).

Questa parte della ISO 9693 è applicabile ai materiali metallici e ceramici quando vengono utilizzati in combinazione e non è applicabile al materiale metallico o ceramico quando impiegato da solo (in tal caso, i materiali metallici sono regolamentati dalla norma ISO 22674, quelli ceramici dalla ISO 6872).

Poiché l'UNI - Ente Nazionale Italiano di Unificazione - Via Sannio, 2 - 20137 Milano (MI), che ha emanato la norma, indica espressamente che nessuna parte di essa può essere riprodotta senza sua espressa autorizzazione e previo acquisto del documento, lo scrivente ha avuto cura di richiedere il permesso ad inserire nella tesi parti della norma, tradotte in lingua italiana, ed a riprodurre alcune immagini in essa contenute, evidenziando che lo scopo è di carattere puramente accademico; il sottoscritto ha altresì spiegato di aver lavorato con la Nuova Franco Suisse per l'elaborazione della tesi, ditta che ha acquistato regolarmente la norma in questione.

A seguito di ciò, l'Ente ha dato il consenso richiesto, a condizione che l'utilizzo della tesi contenente gli stralci della norma UNI non possa essere in alcun modo utilizzata per finalità commerciali e con esplicita richiesta di inserimento nella tesi della seguente frase:

“La riproduzione di stralci di norma UNI EN ISO 9693-1:2012 è stata autorizzata da UNI Ente Nazionale Italiano di Unificazione. L'unica versione che fa fede è quella originale reperibile in versione integrale presso UNI, Via Sannio 2 20137 Milano, tel. 02-70024200, fax 025515256, e-mail: diffusione@uni.com, sito internet www.uni.com”.

Ciò detto, si riportano di seguito i principali punti della norma in questione, con riproduzione delle figure autorizzate.

Termini e definizioni utilizzati nella norma (3 Terms and definitions) sono indicati nelle ISO 1942, ISO 6872 e ISO 22674.

I requisiti (4 Requirements) considerano i seguenti elementi:

- L'aspetto della biocompatibilità (4.1 Biocompatibility), specificando che esso non è contemplato dalla ISO 9693, ma viene regolato dalle norme ISO 10993-1 e ISO 7405.
- Relativamente al sistema metallo-ceramica (4.2 Properties of metal-ceramic system), la prescrizione che lo sforzo per il distacco/inizio rottura fra metallo e ceramica dev'essere superiore in tutti i casi a 25 MPa, sia quando il riferimento è per il materiale metallico che quando è per il materiale ceramico.

Per quanto riguarda la campionatura (5 Sampling):

- Per il materiale metallico (5.1 Metallic material) è prescritto che il campione di prova venga preparato in accordo con le indicazioni del punto 6.4.2 e che il materiale impiegato sia inusato e proveniente dallo stesso lotto.
- Il materiale ceramico (5.2 Ceramic) dev'essere preso in quantità sufficiente a preparare il campione secondo le indicazioni (paragrafo 6.4.2) della ISO 9693 e che se c'è più di una quantità (tipi) di opaco, dentina e smalto (ceramici caratterizzati in funzione del restauro dentale), vanno impiegate uguali quantità per ogni tonalità.

I metodi di prova (6 Test methods) riguardano:

- L'espansione termica lineare (6.1 Linear thermal expansion) con riferimento ai materiali ceramici (6.1.1 Ceramic materials): le prove devono essere condotte in accordo con la ISO 6872:2008, 7.4, e, relativamente ai materiali metallici (6.1.2 Metallic materials): le prove devono essere condotte in accordo con la ISO 22674:2006, 8.8.
- La temperatura di transizione vetrosa (6.2 Glass transition temperature): i metodi di prova

devono essere in accordo con la norma ISO 6872:2008, 7.5.

- Il modulo di Young (6.3 Young's modulus): le prove devono essere condotte in accordo con la ISO 22674:2006, 5.4.4.
- La caratterizzazione del legame metallo-ceramica (test di inizio rottura di Schwickerath) [6.4 Metal-ceramic bond characterization (Schwickerath crack-initition test)], che prevede: un'apparecchiatura (6.4.1 Apparatus) ovvero una macchina di prova allo sforzo di flessione per piegatura a tre punti (6.4.1.1 Flexural-strenght testing machine for three-point bending), avente un'apertura di 20 mm fra i supporti e capace di raggiungere una velocità di avanzamento trasversale della punta di carico di $(1,5 \pm 0,5)$ mm/min. I supporti ed il pistone di piegatura devono essere arrotondati con un raggio di 1 mm.
- La preparazione dei campioni per la prova (6.4.2 Preparation of test specimens), che prescrive quanto segue:
 - La costruzione di sei campioni di lega metallica aventi dimensioni di (25 ± 1) mm x $(3 \pm 0,1)$ mm x $(0,5 \pm 0,05)$ mm, dev'essere in accordo con le procedure stabilite dai fabbricanti per la produzione di sottostrutture per protesi di metallo-ceramica, quindi condizionare i campioni osservando le istruzioni dei produttori (per esempio pulizia, sabbiatura, ossidazione).
 - Prima di applicare il materiale ceramico sui campioni di prova, è necessario calibrare il forno in accordo con le raccomandazioni dei produttori e dei test di riscaldamento del materiale ceramico per ottenere il livello di riscaldamento appropriato e lucentezza della superficie di entrambi i ceramici, opaco e dentina; se necessario, bisogna regolare le temperature di riscaldamento o i tempi di permanenza.
 - Sempre in accordo con le istruzioni dei produttori, il materiale ceramico opaco va applicato su una lunghezza di $(8 \pm 0,1)$ mm simmetricamente per un'ampiezza di 3 mm di lato di ogni campione.
 - Bisogna poi aggiungere ceramica dentina per ogni campione fino a formare uno strato totale di $(1,1 \pm 0,1)$ mm dopo cottura; lo strato di ceramica deve avere una forma rettangolare (v. Figura 7.1).

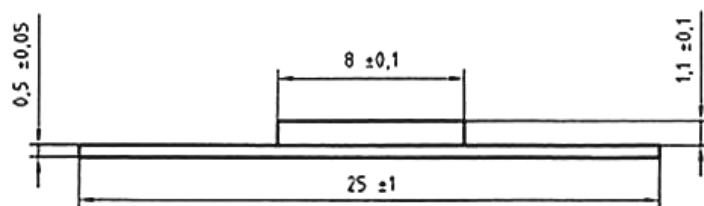


Figura 7.1. Configurazione del provino per il test (misure in mm)

- Se necessario, bisogna aggiungere ulteriore ceramica dentina per ottenere lo spessore e la forma richiesti, e cuocere; tagliare accuratamente la forma rettangolare con un disco; se necessario, rimuovere la ceramica dal lato della striscia di metallo.
- Bisogna infine sottoporre ogni campione ad una temperatura di glasatura in accordo con le istruzioni dei produttori.
- Le procedure della prova (6.4.3 Procedure) contenenti:
 - Indicazioni generali (6.4.3.1 General): i campioni dopo cottura sono collocati sulla macchina per piegatura (v. Figura 7.2), con la ceramica posizionata in modo simmetrico sul lato opposto al carico applicato [la distanza fra i centri dei supporti è di $(20 \pm 0,1)$ mm e il raggio del pistone di piegatura e dei supporti è $(1 \pm 0,1)$ mm].

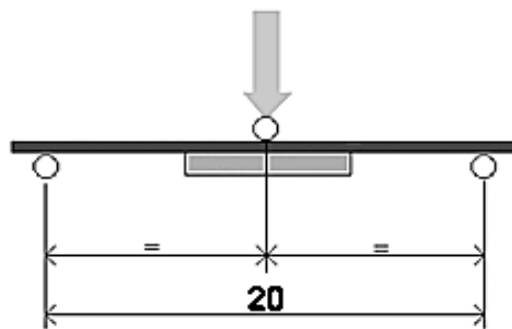


Figura 7.2. Schematizzazione della prova

La forza viene applicata ad una velocità costante di $1,5 \pm 0,5$ mm/min e registrata fino a rottura. Con la prova si ottiene un diagramma in cui viene misurata la flessione (in mm) in funzione della forza applicata (misurata in N).

In Figura 7.3. si riporta un esempio di tale diagramma.

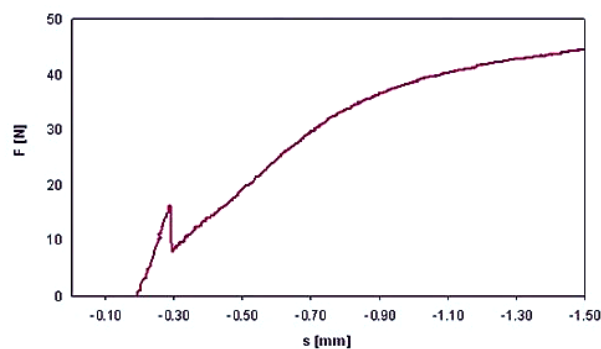


Figura 7.3. Diagramma di registrazione della prova

La forza di frattura, F_{fail} , espressa in newton è misurata per campioni la cui rottura avviene come risultato di una crepa di debonding che si verifica ad una estremità dello strato in ceramica.

I campioni che falliscono, in quanto presentano rotture nel mezzo dello strato di ceramica, devono essere sostituiti fino a che si sono ottenuti sei campioni idonei.

- La valutazione dei risultati (6.4.3.2 Assessment of results): lo sforzo di inizio rottura per debonding, τ_b , viene calcolato utilizzando la seguente equazione:

$$\tau_b = k \cdot F_{\text{fail}}$$

Il coefficiente k è una funzione dello spessore del substrato metallico, d_M , [(0,5 ± 0,05) mm], ed il valore del modulo di Young, E_M .

Esso viene determinato in accordo con ISO 22674 per il materiale metallico impiegato; k può essere letto nel seguente diagramma (Figura 7.4).

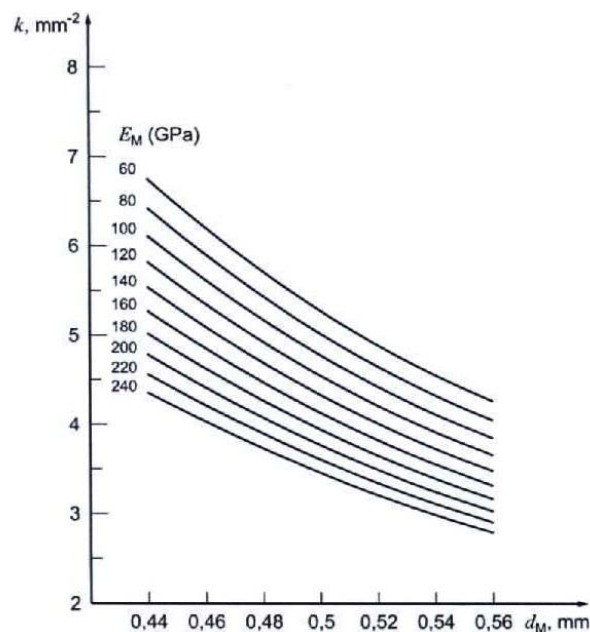


Figura 7.4. Diagramma atto a determinare il coefficiente k

Per leggere il valore di k per un certo spessore d_M innanzitutto scegliere la curva per il corretto valore di E_M , poi ricavare il valore di k dalla curva scelta per lo spessore d_M .

Il sistema passa il test se quattro campioni su sei o più si conformano.

Se solo due, o meno, superano la prova, il sistema metallo-ceramico fallisce.

Se solo tre campioni passano, bisogna ripetere il test con un altri sei campioni.

Se passano cinque o sei degli esemplari nuovi, il sistema metallo-ceramico risponde ai requisiti.

- La procedura alternativa (6.4.4 Alternative procedure) che prevede:
 - la possibilità (6.4.4.1 General) di valutare lo sforzo di inizio rottura per debonding, τ_b , anche con il calcolo numerico sulla base del diagramma illustrato in Figura 7.5.
 - La valutazione dei risultati (6.4.4.2 Assessment of results) con la specificazione che il sistema metallo-ceramico passa il test se quattro o più campioni soddisfano il requisito specificato al punto 4.2.

Se quattro campioni su sei o più sono conformi, il sistema passa il test. Se solo due, o meno sono idonei, il sistema metallo-ceramico fallisce. Se tre passano, bisogna ripetere il test con un altri sei campioni. Se passano cinque o sei degli esemplari nuovi, il sistema metallo-ceramico risponde ai requisiti.

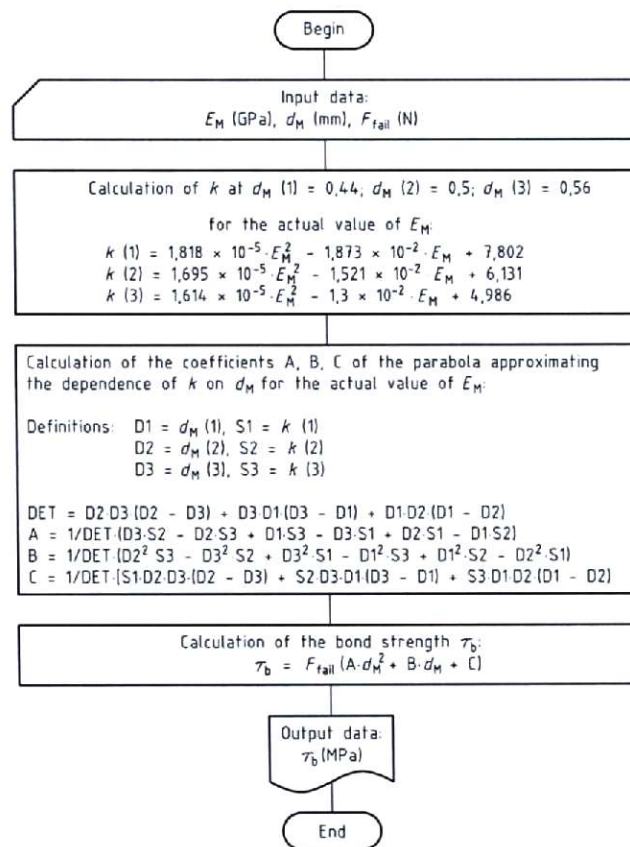


Figura 7.5. Diagramma di flusso per il calcolo numerico dello sforzo di inizio delaminazione/rottura

Infine, la norma prevede indicazioni riguardanti la relazione sul test (7 Test report), che deve includere quantomeno le informazioni riguardanti:

- a) i materiali testati;
- b) i risultati ottenuti dal test di inizio rottura per debonding, in MPa;
- c) l'espansione termica lineare dei materiali testati;
- d) la temperatura di transizione vetrosa dei materiali ceramici testati;
- e) il nome della persona responsabile e del laboratorio ove si è effettuato il test.

Le modalità tecniche di esecuzione della prova sono riportati nel seguente Cap. 8.

Capitolo 8

Gli studi effettuati sui campioni

La prova di flessione, o prova di Schwickerath, eseguita secondo la norma UNI esposta nel capitolo precedente è quella principale su cui si è basata l'elaborazione della tesi.

Un ulteriore esame ha riguardato la visione microscopica lo stato delle diverse superfici dopo il distacco dello strato ceramico ottenuto con la prova di Schwickerath, per apprezzare la quantità di materiale ceramico rimasto adeso al substrato metallo.

Infine, per completezza di indagine è stata eseguita l'analisi metallografica di provini ottenuti con le due tecniche di produzione.

8.1 La prova di Schwickerath

L'esecuzione del test è stata ottenuta grazie all'intervento del Prof. Roberto Meneghelli Laboratorio di Disegno e Metodi dell'Ingegneria Industriale – LIN del Dipartimento di Ingegneria Civile Edile e Ambientale – ICEA, che fra le sue attività annovera la caratterizzazione delle proprietà fisiche e strutturali di materiali.

8.1.1 L'attrezzatura per la prova

Lo strumento messo a disposizione dal Laboratorio LIN è una macchina polivalente marca Galdabini tipo SUN 2500.

Tale macchina è corredata di software di comando e rilevamento Galdabini GraphWork 2 per sottoporre materiali alle diverse sollecitazioni meccaniche con provini di piccole dimensioni.

L'attrezzatura è stata completata dagli elementi previsti dalla normativa descritta al Capitolo 7, consistenti in:

- un pistone di piegatura portante un'estremità cilindrica di raggio $(1 \pm 0,1)$ mm applicato all'attuatore della macchina;
- due sostegni cilindrici con stesso raggio del punzone fissati su un supporto ad una distanza fra i loro centri di $(20 \pm 0,1)$ mm.

Per misurare la forza applicata dalla macchina durante la prova, è stata montata su questa una cella di carico, inferiormente rispetto al posizionamento del provino.

Le Figure 8.1. – 8.3. che seguono mostrano la macchina in azione; nella Figura 8.4. è mostrata la cella di carico e nelle Figure 8.5. e 8.6. il sistema computerizzato di comando del sistema e

rilevamento delle misure.

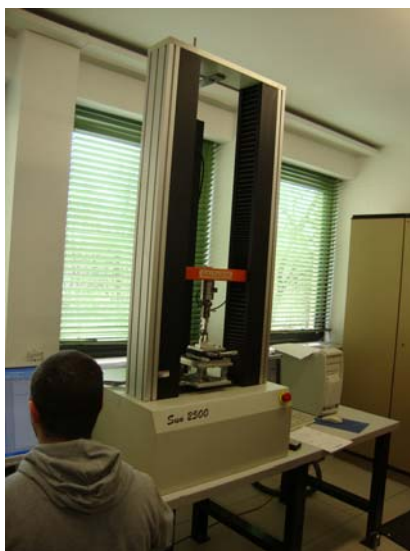


Figura 8.1. *Macchina Galdabini utilizzata per le prove di flessione*



Figura 8.2. *C. s.*

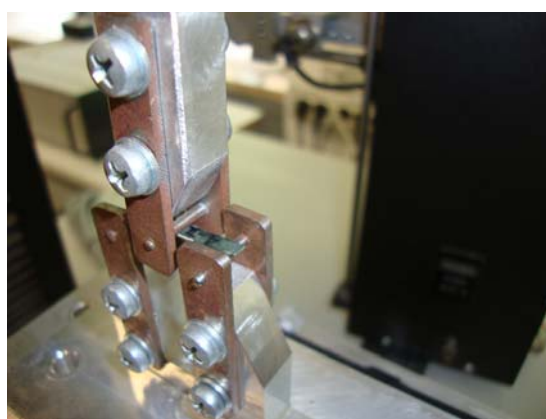


Figura 8.3. *C. s., particolare – provino sotto prova*

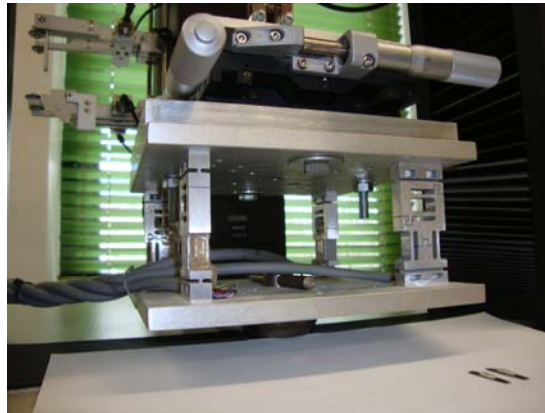


Figura 8.3. C. s., cella di carico

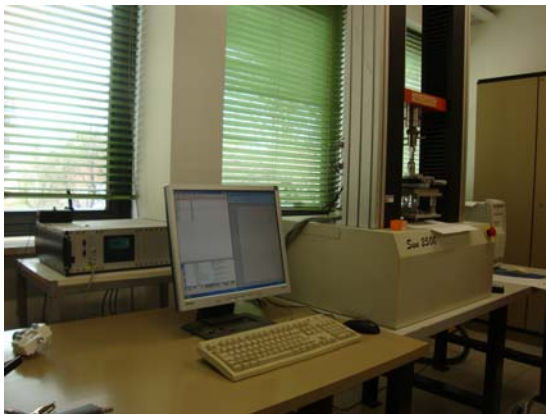


Figura 8.5. Computer di comando

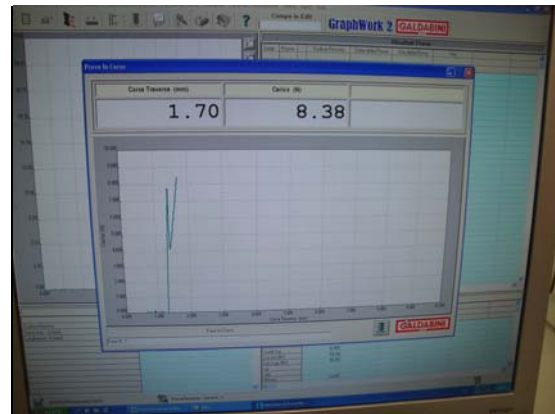


Figura 8.6. C. s., rilevamento di una curva di prova

8.1.2 Parametri della prova di flessione

Ogni provino va posizionato sulla macchina di prova centrato sui sostegni, a loro volta fissati ad un supporto solidale con il telaio della macchina di prova controllando il loro allineamento, e con la sezione ceramica posta inferiormente, come illustrato nelle figure 4.2. e 7.2.. La prova va eseguita in controllo di spostamento, alla velocità di 1,5 mm/min, con corsa di 1,5 mm o fino al cedimento del pezzo.

I valori istantanei dello spostamento e della forza applicata sono misurati tramite un trasduttore di spostamento⁴ solidale all'attuatore e dalla cella di carico.

⁴ Il trasduttore di spostamento è un dispositivo elettromagnetico atto a misurare piccoli spostamenti lineari.

8.1.3 Il metodo impiegato nella prova

Si porta il punzone collegato all'attuatore nella posizione di inizio prova, al centro del provino dal lato della parte metallica, il sistema viene azzerato e viene applicato il carico di flessione. A regolari intervalli di tempo vengono segnati i valori istantanei di forza e spostamento; i valori ottenuti permettono di caratterizzare la rappresentazione grafica del rapporto forza-spostamento, ottenendo il carico in cui si manifesta il distacco tra la ceramica e la lamina metallica, ovvero la delaminazione (debonding), evidenziato dal picco riscontrabile nell'esempio di figura 8.1. ed in tal modo si può valutare l'adesione tra metallo e ceramica, in accordo con i limiti prefissati.

I risultati vengono utilizzati per determinare la resistenza al debonding, noti la forza applicata di distacco F_{fail} ed il fattore correttivo k nella relazione, citata nel capitolo 7:

$$\tau_b = k \cdot F_{fail} \quad (8.1)$$

nella quale τ_b è la tensione di taglio alla delaminazione e k è un coefficiente funzione del modulo elastico E e delle caratteristiche meccaniche e geometriche della lamina metallica; la forza di distacco F_{fail} è determinata nel corso della prova come valore massimo di resistenza dell'accoppiamento metallo-ceramica immediatamente prima di rilevare la caduta del carico.

La Figura 8.7. riporta un esempio di diagramma spostamento – forza con evidenziata la forza di delaminazione (o debonding).

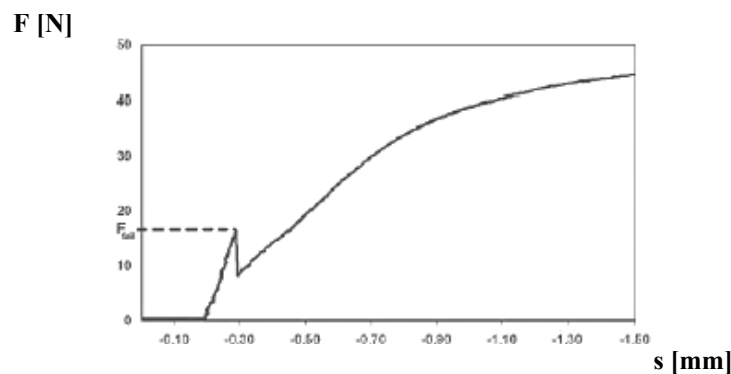


Figura 8.7. Diagramma spostamento - forza ottenuto dalla prova di flessione; in evidenza la forza di debonding

L'equazione 8.1 consente di calcolare la tensione di debonding moltiplicando il valore trovato sperimentalmente della forza di distacco F_{fail} per il fattore k ; quest'ultimo viene determinato graficamente il diagramma di figura 7.4., noti lo spessore della lamina ed il valore del modulo elastico: scelta la curva corrispondente al valore dato di E_M , in base al dato d_M si ricava k .

In alternativa la norma 9693 consente di impiegare il diagramma di flusso di Figura 7.5..

8.1.4 L'esecuzione della prova di flessione

Come esposto, i provini sottoposti alla prova, tutti tirati con fresa al carburo di tungsteno, sono stati suddivisi in serie di 6, come prescritto dalla norma 9693, con le seguenti caratteristiche:

- n. 1 serie di elementi fusi e colati, senza ulteriore trattamento superficiale;
- n. 1 serie di elementi fusi e colati, sabbiati (grana fine);
- n. 1 serie di elementi fusi e colati, sabbiati (grana grossa);
- n. 1 serie di elementi ottenuti con SLM, senza ulteriore trattamento superficiale;
- n. 1 serie di elementi ottenuti con SLM, sabbiati (grana fine);
- n. 1 serie di elementi ottenuti con SLM, sabbiati (grana grossa).

Questioni organizzative hanno impedito di predisporre ulteriori serie, ma si osserva che tutte le prove di flessione sono risultate valide in quanto hanno sempre determinato la delaminazione dello strato di ceramica e non la sua frattura.

L'effettuazione di ulteriori test avrebbe avuto rilievo soprattutto da un punto di vista statistico, mentre lo scopo della tesi è stato quello di ottenere valutazioni dirette e confrontabili per lo studio dell'unione fra metallo e ceramica.

Operativamente:

- ogni campione è stato posizionato sul supporto della macchina di prova prestando attenzione alle indicazioni prescritte ovvero centrato sui cilindri di appoggio e con lo strato ceramico rivolto verso il basso, dalla parte opposta rispetto al punzone (v. fig. n. 7.2.);
- previo azzeramento delle scale della macchina di prova, il punzone è stato appoggiato al centro della lamina metallica;
- è stato dato avvio al carico e durante la sua applicazione, controllata nello spostamento ed eseguita con la velocità (costante) indicata dalla norma; sono stati quindi registrati ad intervalli costanti di tempo l'avanzamento e la forza, con rilevamento della forza di delaminazione F_{fail} evidenziata sempre da un picco.
- con la prova sono state determinate le curve spostamento – forza come l'esempio di fig. 8.6.; alcune di queste, una per ogni serie (A, B) sono riportate nell'appendice 1;
- con i valori trovati per la forza di delaminazione di ogni singolo provino, noti il modulo elastico della lega e lo spessore del provino, è stato valutato il fattore k e quindi è stata stimata la tensione τ_b , utilizzando il diagramma della Norma UNI EN ISO 9693 riportata in Figura 7.4..

I valori sono stati riportati in tabelle analoghe alla 8.1. sotto riprodotta.

SERIE PROVINI A-I (FUSI, NON SABBATI)			
	F_{fail} [N]	k	τ_b [MPa]
PROVINO N. 1			
...			

Tabella 8.1. Esempio foglio di calcolo del fattore k e della tensione di delaminazione τ_b

- i risultati, comprendenti le caratterizzazioni geometriche e le caratterizzazioni meccaniche sono stati quindi riportati in tabelle per ogni serie di campioni, come nell'esempio di Tabella 8.2.; tali tabelle, comprendenti tutti i valori riscontrati, sono riportate nell'appendice 2.

SERIE A1: PROVINI FUSI E COLATI, NON SABBATI						
Saggio	Caratt. geom. lamina met. (lung. x largh. x spess., medie) [mm]	Caratt. geom. ceram. (lung. x largh. x spess., medie) [mm]	E [GPa]	F_{fail} [N]	k [mm ⁻²]	τ_b [MPa]
n. 1						
...						

Tabella 8.1. Esempio dati caratterizzazione geometrica e meccanica dei provini (prova di flessione)

Le condizioni ambientali (temperatura e pressione) non sono state rilevate in quanto ritenute ininfluenti sull'andamento della prova.

I valori della tensione τ_b riscontrati sono stati, tranne che in un paio di casi, superiori al limite minimo fissato dalla norma 9693 per il superamento della prova (v. Cap.seguente). Peraltro, essi hanno presentato numeri variabili entro un certo range, anche all'interno dei singoli lotti; ciò è sicuramente da addebitare a difficoltà di controllo del processo (v. § 9.1.1).

8.2 La verifica della rugosità superficiale

Come esposto nell'indicazione delle finalità della tesi, è stato necessario definire la rugosità superficiale dei provini dopo essere stati tirati, rispettivamente non sabbati, resi scabri con sabbia a grana fine e resi scabri con sabbia a grana grossa.

8.2.1 La definizione della rugosità

Dato il carattere irregolare della rugosità di una superficie, per valutarla sono necessari diversi rilievi delle deviazioni dei punti della superficie reale dai corrispondenti punti della superficie teorica.

La misura viene effettuata solo su alcuni profili rilevati per mezzo di piani di rilievo opportunamente disposti rispetto alla superficie, normalmente scelti con giacitura normale a quella dei solchi prevalenti.

Per definire la rugosità si procede al rilievo del profilo per una certa lunghezza L , chiamata lunghezza base o di campionatura. Tale lunghezza è scelta in modo tale da non essere influenzata da irregolarità di tipo macro-geometrico ed è dell'ordine di qualche millimetro.

Il parametro più semplice caratterizzante una superficie reale è la rugosità media, o grado di rugosità e definita come l'ampiezza del valor medio aritmetico dei valori assoluti delle variazioni y_i del profilo reale rispetto alla linea media.

Normalmente la rugosità si indica con il simbolo R_a (= Roughness arithmetical average) e si misura in μm ($1 \times 10^{-6}\text{m}$), come da Tabella 8.2. a pagina seguente.

Rugosità attesa R_a in μm		Lunghezza di base L (mm)	Lunghezza di valutazione L_n (mm)
oltre a	fino a		
0,006	0,02	0,08	0,4
0,02	0,1	0,25	1,25
0,1	2,0	0,8	4,0
2,0	10,0	2,5	12,5
10,0	80,0	8,0	40

Tabella 8.2. Rugosità in funzione delle lunghezze di base e di valutazione

Il rilievo viene eseguito su una certa lunghezza L_n detta lunghezza di valutazione, essa è 5 volte la lunghezza di base L che a sua volta dipende dal valore previsto per la rugosità.

Il riferimento per la misura della rugosità è la norma UNI EN ISO 4288:2000.

Per determinare il valore R_a , viene presa come riferimento la linea media del profilo, che è la linea per la quale è minima la somma delle distanze al quadrato dei punti del profilo dalla linea stessa.

La seguente Figura 8.7. evidenzia graficamente il valore R_a come linea media di riferimento in riferimento piano x - y .

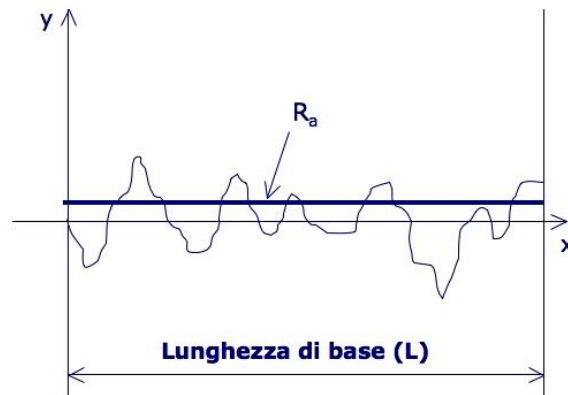


Figura 8.7. Determinazione della linea media di riferimento

Assunta la linea media come asse delle ascisse, si definisce la rugosità R_a come il valore medio delle ordinate y (prese in valore assoluto) del profilo stesso.

La R_a è quindi la media aritmetica delle distanze dei punti del profilo dalla linea media di riferimento espressa in micron.

Nell'insieme continuo si ha:

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |y| dx$$

Nell'insieme discreto si ha:

$$R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i|$$

Si osserva che il valore della rugosità così definito è quindi un valore medio che non dice niente riguardo al tipo di irregolarità; ad esempio pochi picchi alti darebbero lo stesso risultato di molti picchi bassi ed è per questa ragione che si introducono altri criteri per capire meglio lo stato della superficie.

Per avere un valore significativo, viene inoltre raccomandato di utilizzare un valore di R_a frutto di una media aritmetica di alcuni valori di rugosità calcolati su altrettante lunghezze L_n .

Nel nostro caso, trattandosi di superfici solo tirate o sabbiate, il valore di R_a è da ritenere adeguato per le stime del caso.

8.2.2 Il rugosimetro

I sistemi di rilevamento attuali della misurazione della rugosità, sono basati normalmente sull'utilizzazione di strumenti elettronici denominati rugosimetri.

Lo strumento utilizzato per effettuare la misurazione della rugosità superficiale dei campioni di prova è un Taylor Hobson® -Talysurf® i – Series 1 – Form and surface measurement, con misurazione per contatto; la macchina è visibile nella seguente Figura 8.8..

L'analisi della superficie in esame avviene tramite un supporto metallico recante ad un estremo, in posizione ortogonale, un tastatore in diamante sintetico, messo a contatto con la superficie da misurare e trascinato su di essa per qualche millimetro.



Figura 8.8. Rugosimetro Taylor Hobson

Nella Figura 8.9. è schematizzata l'azione del tastatore e la conseguente misurazione della rugosità R_a con riferimento al profilo reale ed al profilo rilevato.

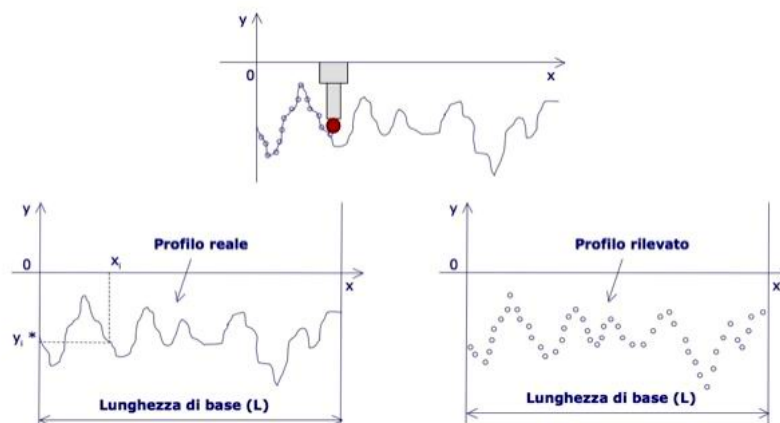


Figura 8.9. Schema valutazione della R_a

La Figura 8.10. mostra il rugosimetro in opera con il tastatore appoggiato sulla superficie di un campione dei provini, uno per ogni tipo di superficie (3).

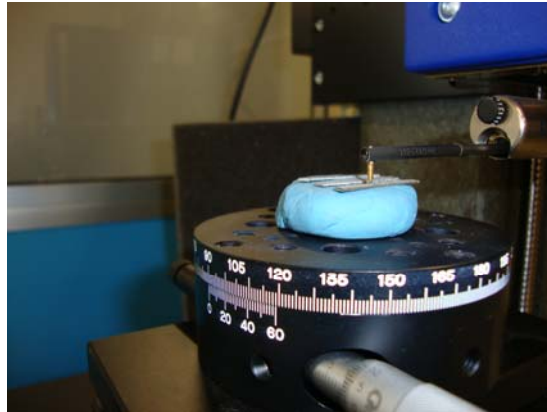


Figura 8.10. *Rugosimetro durante il rilevamento; particolare del sensore*

8.2.3 La stima della rugosità della superficie dei provini

La rugosità è stata stimata sui tre tipi di superfici preparate per la ceramizzazione, ovvero tirate senza sabbiatura, sabbiate con sabbia a grana fina e sabbiate con sabbia a grana grossa.

Si precisa che le prove sono state effettuate su tre provini standard ottenuti con la tecnologia SLM, non ceramizzati. Il filtro applicato è stato di 0,8 mm.

Il rilevamento della rugosità su provini sottoposti a ceramizzazione e successiva delaminazione si è dimostrato problematico per gli inevitabili cambiamenti delle superfici dopo l'ossidazione pre-ceramizzazione.

Una prova comunque effettuata su un provino tipo A-I (fuso, solo tirato) ha fornito un valore della R_a longitudinale (direzione della lavorazione di finitura di $0,97 \mu\text{m}$).

Un'analisi qualitativa ha mostrato che le variazioni di rugosità per provini ottenuti con fusione e colata sono contenute e che, comunque, tali variazioni sono dovute alla diversa tessitura della grana cristallina (v. analisi metallografica).

8.3 Studio al SEM della superficie metallica dopo delaminazione

L'analisi della superficie delle lamine metalliche dopo il debonding è stata effettuata per valutare le condizioni dell'adesione metallo-ceramica; lo studio della morfologia della superficie delaminata è stato effettuato con la microscopia elettronica a scansione (SEM), ad elevati ingrandimenti.

Il microscopio elettronico a scansione o SEM (Scansion Electron Microscope) fornisce informazioni sull'aspetto e sulle proprietà del materiale in esame.

La scansione viene ottenuta producendo un fascio di elettroni primari che vengono guidati in sequenza, punto dopo punto e riga dopo riga, su una zona molto ristretta del campione. Nell'interazione fra il fascio elettronico e gli atomi costituenti del campione vengono emessi elettroni secondari che, catturati da un rivelatore, sono convertiti in impulsi elettrici poi trasformati in una immagine in b/n ad elevate risoluzione e profondità di campo.

L'analisi viene eseguita necessariamente in condizioni di vuoto molto spinto prodotto da un sistema di pompe.

Il microscopio SEM impiegato nelle osservazioni dei campioni oggetto della tesi è un Cambridge 440 (v. Figura 8.11.).



Figura 8.11. *Il microscopio elettronico SEM*

Per poter effettuare le osservazioni al microscopio elettronico, l'analisi viene effettuata necessariamente in vuoto spinto assicurato da un sistema di pompe.

Trattandosi di campioni eterogenei con una fase ceramica e dovendo essi essere conduttivi per poter eseguire l'esame, essi sono stati preventivamente sottoposti a deposizione sotto vuoto di un sottilissimo film d'oro, a grana molto fine.

I provini scelti per essere sottoposti a tale esame sono stati quelli che hanno fornito la peggiore e la migliore prestazione in termini di tensione di delaminazione, rispettivamente per le serie di saggi ottenuti per fusione e colata (serie A) e quelle di campioni prodotti con la tecnica SLM (serie B); tali provini sono risultati essere:

- Il provino n. 6 della serie A-I (peggiore prestazione);
- Il provino n. 3 della serie A-II (migliore prestazione);
- Il provino n. 4 della serie B-I (peggiore prestazione);
- Il provino n. 4 della serie B-II (migliore prestazione).

Le immagini ottenute con l'esame al SEM sono riportate in Appendice n. 3.

Ovviamente, con tale analisi si sono ottenute valutazioni qualitative e non dati quantitativi sull'adesione dello strato ceramico alla sottostruttura metallica.

8.4 L'analisi metallografica

Lo studio delle condizioni dei cristalli del substrato metallico, sia del tipo ottenuto per fusione e colata sia del tipo prodotto con la tecnica SLM, è stato effettuato utilizzando dei campioni specifici oppure ceramizzati, tutti però prodotti insieme, rappresentandone così campioni nelle medesime condizioni chimico-fisiche.

La risoluzione massima è di circa $0,5 \mu\text{m}$. Gli ingrandimenti tipici sono $10 \div 500X$, con un massimo di $1000X$. Nel caso in esame, gli ingrandimenti utilizzati per ogni campione sono stati $100X$ e $200X$. Il microscopio metallografico utilizzato per le osservazioni è un Leica DMR (v. Figura 8.12.). La preparazione dei campioni sottoposti all'esame metallografico è illustrata nella seguente Figura 8.13..

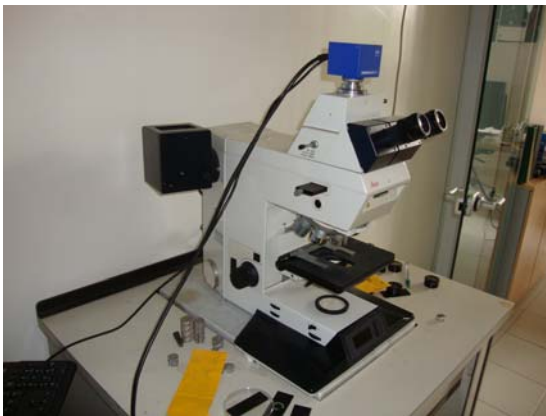


Figura 8.12. *Il microscopio metallografico*



Figura 8.13. *I campioni preparati*

Le immagini ottenute con il microscopio metallografico sono riportate in Appendice n. 4.

Con questa analisi è stato possibile esaminare la struttura della grana cristallina nei vari casi.

Capitolo 9

Analisi dei risultati delle prove eseguite

Gli esiti delle misurazioni e delle osservazioni sopra riferite sono studiati nel presente capitolo, come di seguito riferito.

9.1 I risultati della prova di flessione

Tutti provini utilizzati nel lavoro, ottenuti per fusione a cera persa e colata oppure con la tecnica SLM, solo tirati e diversamente sabbiati prima della sinterizzazione della ceramica e, poi, dopo la cottura di quest'ultima, sono stati sottoposti alla prova a flessione di Schwickerath allo scopo di valutare la tenuta dell'unione metallo-ceramica fino a debonding nei vari casi.

Oltre alla stima della forza in sé, il sistema ha permesso di effettuare una comparazione fra i provini ottenuti con le due diverse tecnologie e, contestualmente, fra i provini diversamente trattati in superficie prima dell'applicazione del materiale ceramico in modo da valutare il diverso comportamento e valutare per differenza valori, l'effetto della rugosità superficiale esistente sul substrato metallico.

Allo scopo di determinare quest'ultimo aspetto, è stato quindi necessario predisporre due serie di provini, prodotti con le due diverse tecniche, non ceramizzati, per poter quantificare le diverse irregolarità superficiali nei casi non sabbiato, trattato con sabbia fine, trattato con sabbia grossa.

Come era logico aspettarsi, i provini non sabbiati hanno mostrato minore adesione fra metallo e ceramica ed per essi si sono trovati i minimi valori della tensione di delaminazione; nondimeno, i valori dello sforzo di delaminazione per tali provini hanno fornito il termine di paragone per stimare per differenza il peso del legame chimico rispetto a quello meccanico.

Nella seguente Tabella 9.1. sono riportati i risultati in termini di forza di delaminazione (F_{fail}) per tutti i provini sottoposti alla prova di flessione secondo la norma UNI EN ISO 9693.

In essa sono riferiti per ogni serie (A - I, II,III; B - I,II,III) anche i seguenti dati nell'ordine:

- Valore medio della forza F_{fail} ;
- Valore massimo della forza F_{fail} ;
- Valore minimo della forza F_{fail} ;
- Dispersione;
- Deviazione standard.

Prova N.	F_{fail} serie provini A [N]			F_{fail} serie provini B [N]		
	I	II	III	I	II	III
1	7,10	7,63	7,12	14,24	12,17	15,23
2	8,13	6,71	9,07	12,00	13,59	14,54
3	5,58	11,40	7,36	/	15,25	13,67
4	6,72	8,06	7,63	6,91	15,23	13,22
5	8,31	8,67	8,48	12,36	11,96	11,82
6	4,72	8,25	7,88	6,99	13,10	14,24
	A-I	A-II	A-III	B-I	B-II	B-III
Media	6,76	8,45	7,92	10,50	13,55	13,79
Max	8,31	11,40	9,07	14,24	15,25	15,23
Min	4,72	6,71	7,12	6,91	11,96	11,82
Dispersione	3,59	4,68	1,95	7,33	3,29	3,41
Deviazione standard	1,41	1,59	0,73	3,35	1,44	1,19

Tabella 9.1. Dati rilevati per F_{fail} dalla prova di flessione eseguita secondo norma UNI 9693

I valori medi della F_{fail} per ciascuna serie sono evidenziati nel seguente istogramma riportato in Figura 9.1.:

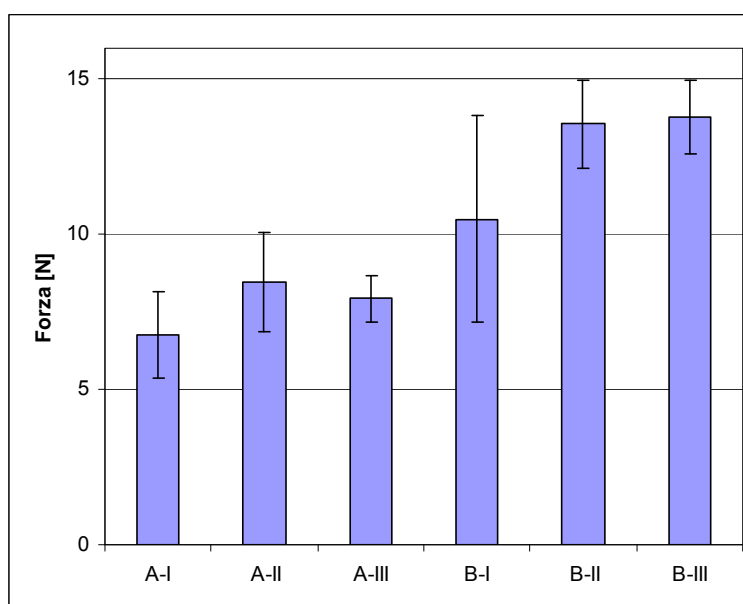


Figura 9.1. Istogramma dei valori medi della F_{fail} ottenuti dalla prova di flessione

Valutando i differenti $\tau_b (= k \cdot F_{\text{fail}})$ si arriva a definire il valore delle due componenti della ritenzione.

I valori della tensione τ_b permettono quindi di stabilire quanto incidano le forze di ritenzione meccaniche e quelle di tipo chimico, con ulteriore differenziazione fra quelle riscontrate sui campioni sabbiati con grana fine e quelli sabbiati con grana grossa nonché il comportamento, nei vari casi, delle sottostrutture metalliche ottenute con le due diverse tecniche, per fusione e con SLM, messe a confronto.

La Tabella 9.2. riporta i valori calcolati per la sollecitazione di delaminazione τ_b .

Prova N.	τ_b serie provini A [MPa]			τ_b serie provini B [MPa]		
	I	II	III	I	II	III
1	31,95	32,05	33,46	46,28	46,25	57,87
2	34,15	30,20	34,47	42,00	55,72	55,25
3	25,11	47,88	34,59	/	57,95	51,95
4	28,22	33,85	27,09	24,19	62,44	50,24
5	34,86	36,41	38,16	40,17	49,04	44,92
6	19,82	31,35	33,10	24,47	53,71	49,84
	A-I	A-II	A-III	B-I	B-II	B-III
Media	29,02	35,28	33,48	35,41	51,53	51,68
Max	34,86	47,88	38,16	46,28	62,44	57,87
Min	19,82	30,20	27,09	24,19	46,25	44,92
Dispersione	15,04	17,68	11,07	22,09	16,19	12,95
Deviazione standard	6,02	6,84	3,70	9,28	10,32	4,53

Tabella 9.2. Dati rilevati per τ_b dalla prova di flessione eseguita secondo norma UNI 9693

Dai tali valori si rilevano le variazioni percentuali della tensione di delaminazione dei rispettivi gruppi di campioni riportate nelle seguenti Tabelle 9.3. – 9.8.:

SERIE A – variazione della tensione τ_b media
A-I → A-II: + 21,57%
A-I → A-III: + 15,37%
A-II → A-III: - 5,10%

Tabella 9.3.

SERIE A – variazione della tensione τ_b max
A-I → A-II: + 37,35%
A-I → A-III: + 9,47%
A-II → A-III: - 20,30%

Tabella 9.4.

SERIE A – variazione della tensione τ_b min
A-I → A-II: + 52,37%
A-I → A-III: + 36,68%
A-II → A-III: - 10,30%

Tabella 9.5.

SERIE B – variazione della tensione τ_b media
B-I → B-II: + 42,70%
B-I → B-III: + 11,67%
B-II → B-III: - 17,23%

Tabella 9.6.

SERIE B – variazione della tensione τ_b max
B-I → B-II: + 34,92%
B-I → B-III: + 25,04%
B-II → B-III: - 7,32%

Tabella 9.7.

SERIE B – variazione della tensione τ_b min
B-I → B-II: + 91,19%
B-I → B-III: + 85,70%
B-II → B-III: - 2,87%

Tabella 9.8.

Nei seguenti istogrammi sono evidenziati graficamente per le varie serie:

- i valori medi della sollecitazione di delaminazione (Figura 9.2.);
- i valori della dispersione (Figura 9.3.);
- i valori della deviazione standard (Figura 9.4.).

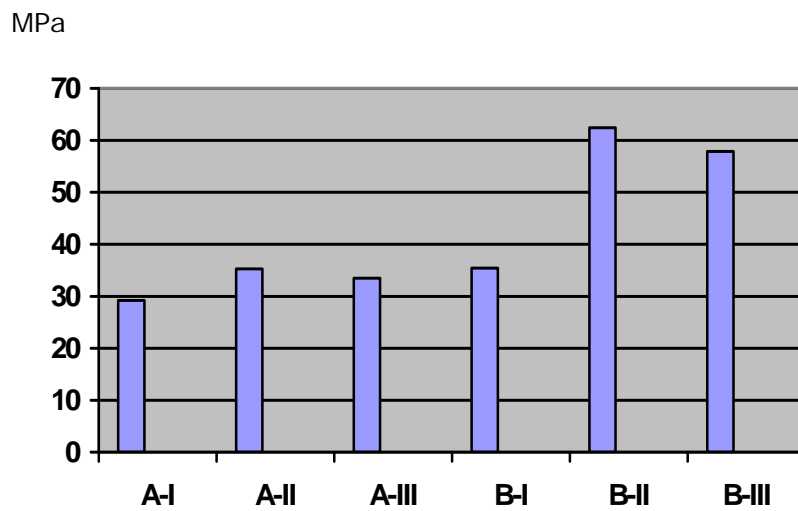


Figura 9.2. Istogramma dei valori medi della τ_b

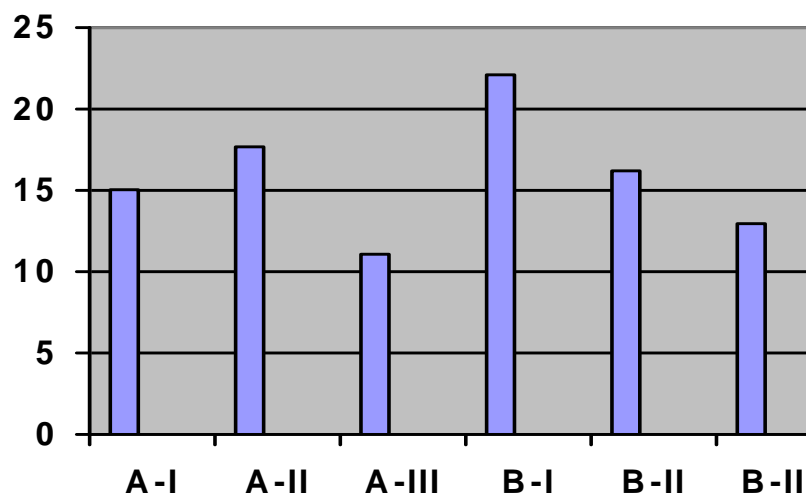


Figura 9.3. Istogramma della dispersione dei valori della τ_b

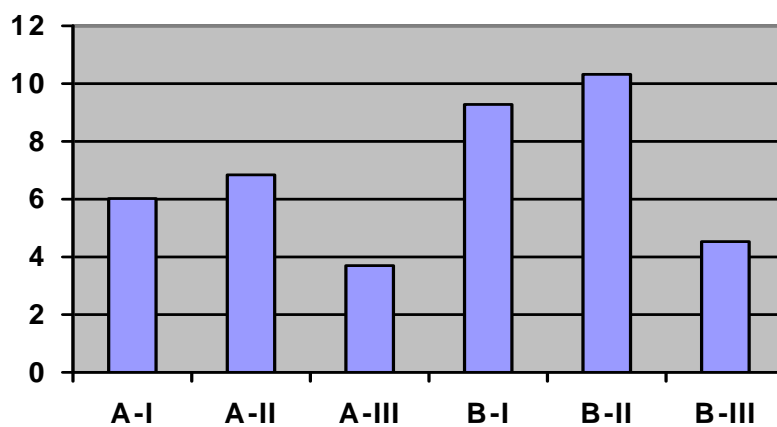


Figura 9.4. Istogramma della deviazione standard dei valori della τ_b

9.1.1 Problematiche connesse alla prova di Schwickerath

Per l'esecuzione delle prove di flessione sono state riscontrate varie problematiche, connesse soprattutto alla preparazione dei campioni, ovvero:

- la costruzione dei campioni per fusione a cera persa e quelli con SLM ha ovviamente seguito strade diverse; invece, la ceramizzazione e la finitura sono state eseguite con gli stessi metodi e con l'intervento di un unico operatore; ciò premesso, dall'analisi dei dati emerge che indubbiamente essi risultano troppo sensibili alle modalità di costruzione.
- le dimensioni dei provini metallici imposte dalla normativa, abbastanza piccole e con tolleranze molto ristrette, hanno creato qualche difficoltà nella costruzione, tenendo conto che dovevano essere rispettate con pezzi ottenuti per fusione in entrambi i casi (per colata e con selective laser melting);
- in particolare, nel caso dei provini SLM i supporti di partenza risultavano ingombranti rispetto alle dimensioni dei pezzi, più che gli attacchi delle spine dei provini costruiti per colata, con conseguenti problemi di lavorazione meccanica di asportazione del materiale metallico in eccesso nel rispetto delle quote;
- il problema del rispetto delle misure è risultato aggravato nella sinterizzazione dello strato ceramico per la cottura effettuata in più strati e per l'inevitabile arrotondamento dei bordi di tale materiale causa la tensione superficiale della fase vetrosa; anche in questo caso si è reso necessario un intervento di asportazione del materiale in eccesso con disco da taglio per riportare lo strato di vetroceramica alle misure assegnate;
- nel caso particolare dei provini preparati per il presente lavoro, si segnalano due distacchi della ceramica durante le prove di rifinitura, evidentemente a causa delle vibrazioni generate dallo strumento rotante, in entrambi i casi su campioni senza sabbiatura (e quindi con minore adesione della ceramica), ed un distacco (nel caso del provino B-I-3);
- in un paio di casi sono state riscontrate, all'inizio del test, piccole cricche nella ceramica (v. ad esempio il diagramma n. 5 in Appendice n. 1); pur non comportando la delaminazione dello strato ceramico (avvenuto per valori della F_{fail} ben più alti) e non evidenziando rotture apparenti, ciò denota un cedimento iniziale non inquadrabile nel contesto della prova.

Per quanto esposto in precedenza, pur risultando al momento la prova di Schwickerath l'unica in grado di fornire elementi coerenti di valutazione circa la validità dell'adesione metallo-ceramica, in considerazione delle problematiche riscontrate si ritiene opportuno pensare a prove alternative più valide.

9.2 La valutazione della rugosità

Tenuto conto del fatto che tutti i campioni metallici sono stati sottoposti agli stessi trattamenti superficiali, tanto della serie A quanto della serie B, dalle prove effettuate su di essi sono emersi i seguenti risultati:

- superficie del provino solo tirato, longitudinale: $R_a = 0,97 \mu\text{m}$ ($R_z^5 = 5,78 \mu\text{m}$);
- superficie del provino solo tirato, ortogonale: $R_a = 1,27 \mu\text{m}$ ($R_z = 16,77 \mu\text{m}$);
- superficie del provino solo tirato, media: $R_a = 1,12 \mu\text{m}$ ($R_z = 7,39 \mu\text{m}$);
- superficie del provino sottoposta a sabbiatura a grana fine: $R_a = 1,65 \mu\text{m}$, $R_z: 10,29 \mu\text{m}$);
- superficie del provino sottoposta a sabbiatura a grana grossa: $R_a = 1,58 \mu\text{m}$ ($R_z: 9,34 \mu\text{m}$).

Gli incrementi della rugosità dei provini sono riportati nella seguente tabella 9.9..

Variazione della rugosità R_a
provino tirato (R_a longitudinale) → provino con sabbiatura grana fine: + 70,10%
provino tirato (R_a ortogonale) → provino con sabbiatura grana grossa: + 62,89%
provino tirato (R_a media) → provino con sabbiatura grana fine: + 47,32%
provino tirato (R_a longitudinale) → provino con sabbiatura grana grossa: + 41,07%

Tabella 9.9.

9.3 Le risultanze dell'analisi microscopica SEM

Dalle ispezioni eseguite con il microscopio elettronico allo scopo di studiare lo stato delle superfici esaminate è stata tratta la documentazione fotografica riportata in Appendice n. 3 e riguardano nell'ordine (immagini da 1 a 8):

- la superficie delaminata del campione A-I-6 (peggiore prestazione della serie A);
- la superficie delaminata del campione B-I-4 (peggiore prestazione della serie B);
- la sezione in corrispondenza alla zona di unione fra lega e materiale ceramico, dopo delaminazione, del campione A-I-6;
- la sezione in corrispondenza alla zona di unione fra lega e materiale ceramico, dopo delaminazione, del campione B-I-4;
- la superficie delaminata del campione A-II-3 (migliore prestazione della serie A);

⁵ La rugosità R_z è la distanza tra due linee parallele alla linea media passanti mediamente fra i cinque picchi più alti e le cinque valli più basse entro i limiti della lunghezza di base; praticamente, essa fornisce una misura della irregolarità massima mediata su cinque picchi e su cinque valli.

- la superficie delaminata del campione B-II-4 (migliore prestazione della serie B);
- la sezione in corrispondenza alla zona di unione fra lega e materiale ceramico, dopo delaminazione, del campione A-II-3 (migliore prestazione della serie A);
- la sezione in corrispondenza alla zona di unione fra lega e materiale ceramico, dopo delaminazione, del campione B-II-4 (migliore prestazione della serie B).

L'esame ha evidenziato che su tutte le superfici metalliche sono restati aderenti parti di materiale ceramico, in misura superiore sulle superfici sabbiate, in modo non contraddittorio rispetto ai risultati del test di delaminazione ed in modo corrispondente alle osservazioni di studi affini.

Il distacco delle due fasi della metallo-ceramica è di tipo coesivo.

9.4 Le risultanze dell'analisi metallografica

Le osservazioni effettuate con il microscopio metallografico hanno avuto lo scopo di studiare lo stato delle grana metallica dei provini, sia nello stato in cui si trovavano dopo la produzione sia dopo la sinterizzazione di vari strati di materiale ceramico.

Si evidenzia che la preparazione dei campioni da osservare è stata effettuata secondo la sezione 25 x 0,5 mm, corrispondente a quella di entrata della lega nel caso dei provini fusi e colati e quella di crescita durante la produzione di quelli ottenuti con SLM.

Dalle ispezioni è stata tratta la documentazione fotografica riportata in Appendice n. 4.

L'esame metallografico ha evidenziato:

- nel caso dei provini fusi, la tipica struttura di solidificazione dendritica, con direzione preferenziale in senso traversa parallelo al flusso di calore durante la solidificazione;
- per i campioni SLM non ceramizzati, la presenza di spot di sinterizzazione del fascio laser, con in superficie uno strato a grana molto fine dovuta all'alta velocità di raffreddamento;
- relativamente ai provini SLM ceramizzati, meno evidenti spot del laser, con osservazione della crescita di grani equiassiali di ricristallizzazione dovuti al trattamento termico di ceramizzazione; i nuclei formati nella fusione laser sono cresciuti alla temperatura di cottura e lo strato a grana fine è aumentato di spessore.

Conclusioni

I risultati ottenuti nella sperimentazione, svolta in differenti direzioni, hanno evidenziato diversi aspetti del confronto della tecnologia innovativa SLM con il tradizionale sistema della fusione e della colata a cera persa. Tali elementi vengono di seguito riassunti.

1 Sul confronto della tecnologia SLM con il sistema tradizionale

Per la costruzione della sottostruttura metallica, entrambe le tecnologie presentano vantaggi e svantaggi, pur dando atto che il sistema Selective Laser Melting rappresenta una notevole innovazione, in grado di sopperire a varie problematiche presentate dalla lavorazione artigianale.

In breve, con la tecnologia SLM:

- grazie al sistema CAD-CAM, il rilevamento delle impronte delle arcate e la progettazione del modello avvengono in modo virtuale, eliminando i passaggi necessari alla colata a cera persa (modellazione, rivestimento, ecc.); in tutto ciò sopperisce alle eventuali carenze di manualità dell'operatore, che dopo aver progettato la protesi metallica al P. C., può trasmettere direttamente i dati alla ditta che fisicamente provvede alla costruzione;
- non richiede le operazioni di preriscaldamento del rivestimento e tutte quelle connesse alla fusione ed alla colata;
- il controllo dimensionale è notevole, pur con le riserve sopra accennate circa i supporti di partenza;
- come è risultato dalle prove eseguite (v. paragrafo seguente), la struttura metallo-ceramica ottenuta presenta valori dell'adesione fra le due fasi nettamente superiore rispetto al caso con sottostrutture metalliche prodotte per fusione e colata.

Come principali aspetti a sfavore della tecnologia SLM, vanno considerati:

- gli elevati costi di acquisto, manutenzione ed ammortamento delle macchine e dell'attrezzatura necessarie per la costruzione dei manufatti;
- la necessità di disporre di personale qualificato, in grado di applicare la tecnologia.

La tecnica della fusione e colata a cera persa richiede abilità dell'operatore (cosa che peraltro vale anche nella progettazione tramite software), ma non esige strumenti particolarmente costosi e complessi da impiegare; altro fattore non secondario da considerare, è rappresentato dal fatto che tutto il processo resta in mano all'odontotecnico, che in tal modo non dipende da terzi per la sua attività.

2 Sulle analisi effettuate sull'adesione metallo-ceramica

L'analisi dei dati forniti dal test eseguito secondo la norma UNI EN ISO 9693 permette di formulare le seguenti osservazioni.

Le serie di campioni hanno tutte superato in quanto tali la prova, che prescrive un valore minimo della sollecitazione di delaminazione τ_b , pari a 25 MPa, con l'eccezione della serie B-I, nella quale i risultati di due provini sono risultati appena sotto il limite fissato (24,19 MPa per il B-I-4 e 24,47 MPa per il B-I-6); ciò nonostante, non si può dichiarare il fallimento della serie in quanto il campione B-I-3 ha subito il distacco accidentale (causa urto) dello strato ceramico subito prima della prova.

Come era prevedibile, i campioni non sabbiati hanno fornito dati nettamente inferiori a quelli sabbiati.

I provini ottenuti con la tecnologia SLM (serie B) hanno fornito prestazioni superiori per ogni gruppo di provino rispetto a quelli fusi a cera persa (serie A), raggiungendo un massimo di 62,44 MPa.

Alcuni valori discordanti (come i 47,88 MPa per il campione A-II.3 ed i 24,19 MPa per il campione B-I-4) sono sicuramente legati ai problemi connessi alle modalità di costruzione accennati al § 9.1.1.

Invece, contrariamente alle aspettative, pur con le differenze sopra accennate fra le serie, i gruppi sabbiati hanno presentato valori analoghi per sabbiatura con grana fine e sabbiatura con grana grossa, rispettivamente 33,28 e 33,48 MPa per i gruppi A-II e A-III, 51,53 e 51,68 MPa per i gruppi B-II e B-III. Ne consegue che la grana della sabbia non influisce sull'entità del legame. D'altro canto, l'esame della rugosità ottenuta con i due tipi di sabbiatura ha fornito valori molto simili, in coerenza con i risultati ottenuti con il test di delaminazione.

Viceversa, tale elemento risulta importante sia per quanto riguarda la dispersione sia relativamente alla deviazione standard, risultando che per i gruppi A-III e B-III si hanno i valori decisamente inferiori rispetto alle altre serie.

I dati indicano 11,07 di dispersione e 3,70 di deviazione standard per il gruppo A-III, 12,95 di dispersione e 4,53 di deviazione standard per il gruppo B-III.

In sostanza, emerge che effettuando la sabbiatura con grana grossa non si hanno sostanziali vantaggi quanto ad entità del legame, ma i risultati sono sicuramente più omogenei, cioè con minori dispersione e deviazione standard.

Si evidenzia che la letteratura tecnica indica valori della tensione di delaminazione oscillanti fra 30 e 35 MPa.

I risultati di studi compiuti con impiego di provini rispondenti alla norma UNI 9693 (costruiti e trattati con varie tecniche, con scopi diversi – v. considerazioni finali), hanno fornito valori

della τ_b . media compresa fra 14 e 50 MPa (arrotondati dall'autore)⁶ e fra 32,1952 e 47,5592 MPa (con deviazione standard compresa fra 4,25459 e 12,72965)⁷.

Si osserva che detti valori sono abbastanza allineati, anche se mediamente inferiori, con quelli trovati nella presente ricerca, ma va anche evidenziato che le modalità di costruzione dei campioni spesso sono state diverse da quelle adottate nell'elaborazione della tesi, finalizzata all'esame dell'impiego della tecnologia SLM.

Per quanto riguarda la rugosità e con riferimento al paragrafo precedente, è emerso che la rugosità ottenuta con sabbiatura a grana fine risulta superiore a quella ottenuta con la grana grossa.

La valutazione di tale fattore indica valori del tutto coerenti con i risultati della prova di delaminazione.

Risulta quindi evidente che il primo tipo di trattamento produce una superficie più scabra, anche se meno omogenea (v. gli scarti riscontrati nelle misurazioni della tensione) e perciò con maggior superficie esposta e, quindi, con migliore interconnessione con la ceramica.

Mettendo insieme i risultati delle prove e degli esami eseguiti, emerge che le migliori prestazioni circa la qualità del legame metallo-ceramica, e quindi della struttura protesica, si ottengono con sottostrutture metalliche ottenute con la tecnologia Selective Laser Melting e sottoposte a sabbiatura con grana fine, anche se bisogna osservare che la sabbiatura con grana grossa conferisce alla struttura valori vicini della tensione di delaminazione, cioè sempre ottimi, a fronte di una minore dispersione e deviazione standard inferiore.

Le osservazioni al SEM ed al microscopio metallografico ha fornito adeguata conferma delle valutazioni effettuate.

3 Considerazioni finali

Dall'analisi del confronto delle proprietà meccaniche della lega Co-Cr impiegata nella sperimentazione, nonché del rapporto di questa con la vetroceramica su di essa applicata, nei casi delle due tecniche produttive analizzate, fusione e colata vs. selective laser melting, emerge che a parità di composizione (v. Tabella 2.1.) ed a parità di sezione resistente, le strutture ottenute con il SLM risultano più meccanicamente performanti rispetto quelle fuse (cfr. Tabelle 2.2. e 2.3.).

Le differenze in base alla tecnica di produzione sono limitate alle proprietà meccaniche, ma che queste sono molto elevate in tutti i casi e le sollecitazioni, pur con sezioni ridotte,

⁶ Tesi di Laurea Magistrale di Roberto Zucchetto – Università di Padova

⁷ Tesi di dottorato di Viaviana Ret – Università di Trieste

rientrano nel campo elastico, ferma restando l'equivalenza delle altre proprietà chimico-fisiche.

In tale contesto, risulta determinante la tessitura della grana cristallina: l'analisi metallografica ha evidenziato una microstruttura compatta, con evidenti segni degli "spot" del laser, con grani di piccole dimensioni (quanto a quest'ultima caratteristica, non poteva essere diversamente, data l'elevata velocità di raffreddamento). Qui entra in gioco l'importanza dei giunti dei grani, determinanti per la resistenza meccanica di leghe che lavorano a freddo ovvero al di sotto della temperatura di ricristallizzazione.

Per quanto il confronto nell'adesione, l'analisi microscopica ha mostrato risultati del tutto coerenti con i test; sia strutturalmente sia per quanto riguarda l'adesione fra lega e materiale ceramico risultano indubbiamente migliori le prestazioni di strutture SLM sabbiate.

I differenti risultati ottenuti con le diverse rugosità (provino solo tirato o tirato e sabbiato, con sabbia a grane diverse, hanno evidenziato che nel primo caso, con la mancanza di sottosquadri e minore superficie di adesione, non viene fornita alla vetroceramica possibilità di formare legame meccanico da interlocking, per cui l'adesione è fornita solo dallo strato di ossido; tenuto conto delle modalità di esecuzione della prova di Schwickerath e della preparazione preliminare delle sottostrutture metalliche.

L'effetto delle differenze di CET fra lega e ceramica non è stato valutabile al fine di determinare l'influenza delle citate componenti dell'unione fra metallo e ceramica.

Si è potuto comunque stimare l'entità della componente meccanica (contrariamente a quanto ritenuto da alcuni ricercatori) rispetto a quella chimica. Incrociando i risultati ottenuti, si ritiene che l'adesione fra le due fasi, riferita ai migliori risultati ottenuti, ovvero riferiti a campioni SLM sabbiati (min – max), possa essere suddivisa come segue:

- per effetti meccanici: 43%;
- per effetti chimici: 57%.

L'indagine condotta nella preparazione della tesi non ha permesso di spingersi oltre, pur ottenendo risultati significativi.

Infatti, altre ricerche hanno impiegato metodi di indagine sofisticati (spettroscopia a Rx a dispersione di energia, microanalisi con sonda a elettroni) per mostrare che, quando viene impiegata la tecnica SLM per produrre il substrato metallico, fra lega e vetroceramica si forma uno strato elementare di compenetrazione che dovrebbe determinare maggiore efficacia del legame; l'esperienza evidenzia che tale effetto risulta limitato, tanto che i valori reali dell'adesione possono considerarsi analoghi per le due tecniche studiate nel presente lavoro.

Con la sabbiatura, invece, l'effetto dell'interconnessione meccanica è apparso evidente, con risultati migliori nel caso di sabbiatura effettuata con grana grossa.

I valori trovati in letteratura, dei quali alcuni già citati in precedenza, sull'incidenza delle varie componenti sul legame metallo-ceramico hanno dato i seguenti risultati, calcolati come medie, tenendo presente che i valori indicati, con rare eccezioni, sono risultati omogenei e decisamente convergenti:

- legame chimico primario: 51%;
- forze di Van der Waals: 2%.
Totale legame chimico: 53%;
- legame meccanico di ritenzione: 22%;
- forza compressiva da Δ CET: 25%.
Totale legame meccanico: 47%.

Come si vede, i risultati della ricerca hanno dato risultati molto prossimi a quelli riscontrabili nella letteratura tecnica, rientranti perciò negli intervalli riscontrati, dato che i suddetti valori sono medie, evidenziando, peraltro, che alcuni studi se ne sono discostati anche di molto; tutto ciò nella considerazione del relativamente limitato lotto di campioni sottoposti alle prove.

Naturalmente, lo studio non pretende di essere esaustivo. Per quanto riguarda la tecnologia Selective Laser Melting, i risultati di alcune ricerche sono contrastanti: certi autori ritengono che il legame oggetto del studio presenti differenze trascurabili nei due casi analizzati delle tecniche produttive tradizionale e con SLM, altri invece che la sua resistenza sia significativamente migliore con l'applicazione della tecnologia innovativa.

La maggiore resistenza meccanica della lega ottenuta con il selective laser melting non influisce sostanzialmente sulla struttura nel suo complesso, vista l'entità delle sollecitazioni cui viene sottoposta una protesi dentaria, sempre ampiamente rientrante nel limite elastico, visto che la lega Dentaureum utilizzata presenta un modulo E molto elevato, pari a 190 e 230 GPa rispettivamente quando fusa e colata oppure ottenuta con SLM, ma resta il fatto che l'accoppiamento lega SLM – materiale ceramico è migliore.

Come riferito nel § 5.3 circa la comparazione fra le due tecniche, l'innovazione introdotta dalla tecnologia Selective Laser melting per produrre protesi dentarie in metallo-ceramica introduce vantaggi non indifferenti rispetto alla tecnica della fusione e colata, addirittura eliminando parte del lavoro dell'odontoiatra.

Va ribadito, peraltro, che la tecnica innovativa esige strumenti costosi e personale specificamente addestrato, il tutto certamente non alla portata del singolo laboratorio odontotecnico, ma è attuabile una sinergia fra questo ed aziende che dispongono del sistema SLM per produrre protesi dentali, con l'ulteriore vantaggio della possibilità della trasmissione dati fra produttore ed utilizzatore, restando da effettuare infine solo la consegna materiale della struttura metallica della protesi all'odontotecnico per le successive ceramizzazione e

rifinitura.

Si evidenzia, infine, che esistono altri studi con impiego di provini in metallo-ceramica, pure prodotti con la tecnica SLM, sottoposti a delaminazione con la prova di Schwickerath, ma di volta in volta tali indagini tramite i suddetti campioni sono state finalizzate:

- a mettere in atto una procedura di prove volte alla stesura di un certificato, sottoscritto sia da AIMAD sia dall'Università di Padova, attestante la qualità delle lavorazioni svolte da laboratori odontotecnici, indicando come prerequisito un forte legame all'interfaccia fra metallo e ceramica (la già citata Tesi per la Laurea Magistrale in Ingegneria Meccanica di Francesco Zucchetto – Università degli Studi di Padova);
- a confrontare l'adesione metallo-ceramica e l'adesione zirconia-vetroceramica per il confronto preclinico e predittive del comportamento clinico (la già citata Tesi di Dottorato di Ricerca in Ingegneria e Scienza dei materiali di Viviana Ret - Università degli Studi di Trieste);
- a comparare diversi test di valutazione dell'adesione metallo-ceramica per valutarne la correlazione (Tesi di conseguimento del titolo di Doctor medicinae dentariae (Dr. med. dent.) di Nadine Schwalbe Medizinischen Fakultät Charité – Universitätsmedizin Berlin);
- a offrire agli operatori interessati le premesse ed i risultati di un percorso sperimentale di prova per la qualità e sicurezza di prodotto (pubblicazione “Metodi sperimentali per la caratterizzazione dei dispositivi dentali” realizzata nell'ambito del progetto “Innovazione di prodotto per la competitività, realizzato da CNA Padova con il contributo della Camera di Commercio di Padova, svolto in collaborazione con imprese del settore e ricercatori dell'Università di Padova – v- § 1.5).

Tutti tali lavori, peraltro molto validi negli argomenti trattati e negli obiettivi fissati, hanno però toccato solo parzialmente il problema della valutazione legame esistente fra sottostruttura metallica e ceramica.

Appendice n. 1

Si riportano alcuni significativi diagrammi di determinazione della F_{fail} tramite le curve ottenute nella prova di flessione (uno per ogni serie; ordinate in Newton, corsa in mm).

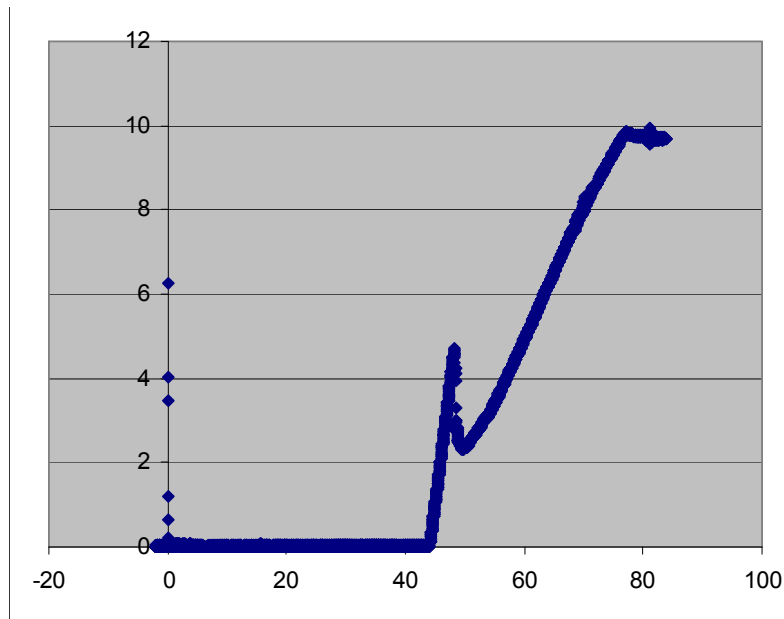


Diagramma n. 1 - Provino: A-I-6

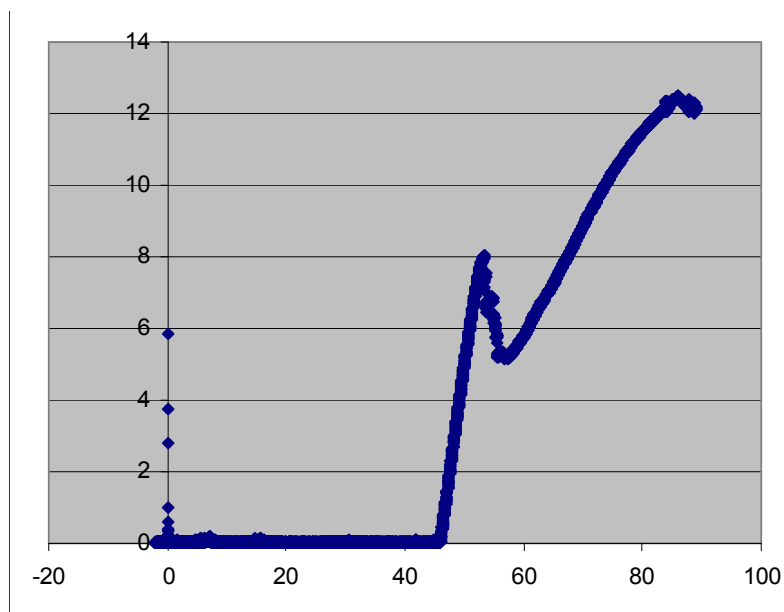


Diagramma n. 2 - Provino: A-II-4

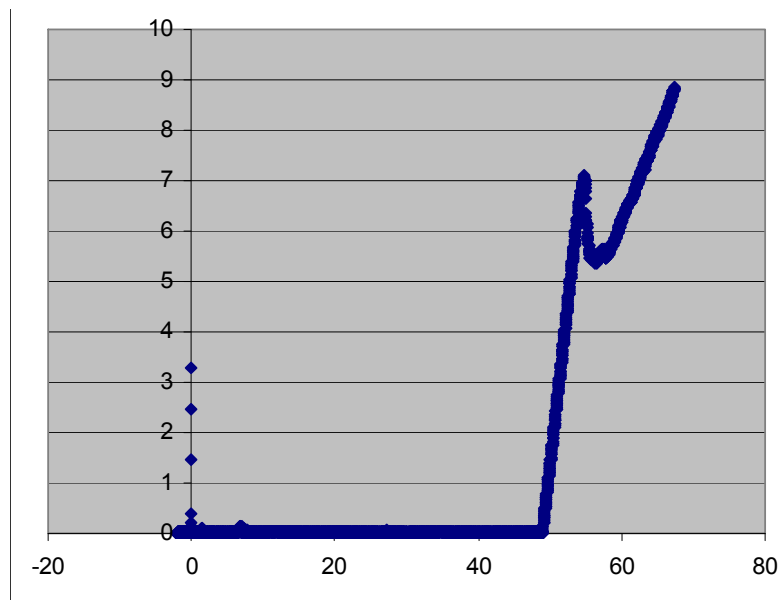


Diagramma n. 3 - Provino: A-III-1

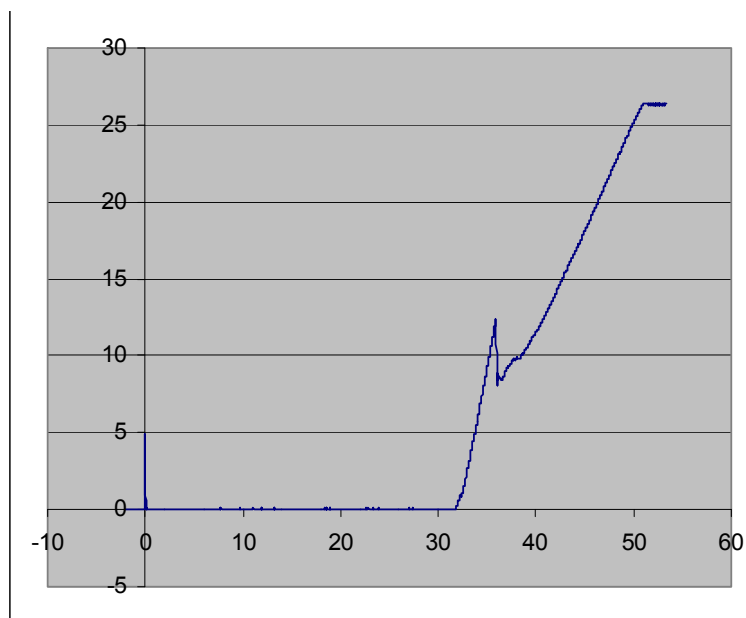


Diagramma n. 4 - Provino: B-I-5

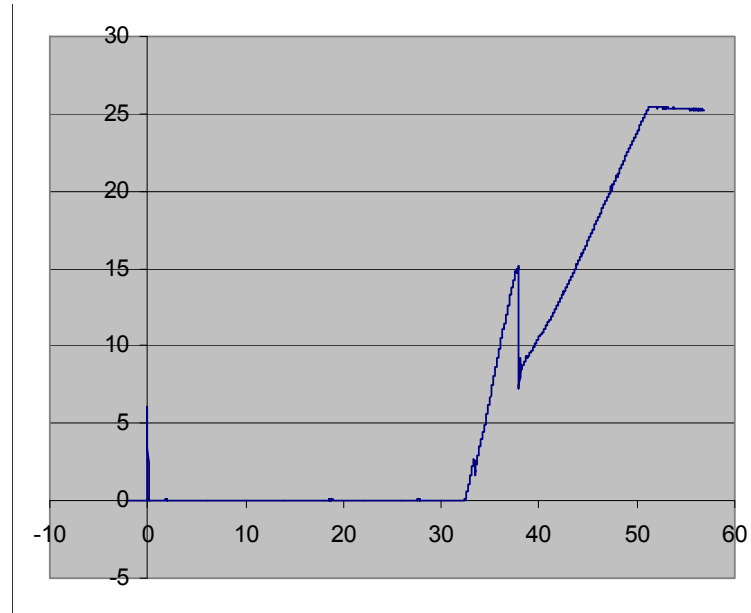


Diagramma n. 5 - Provino: B-II-4; in evidenza un cricca iniziale a circa 2,5 N, senza delaminazione

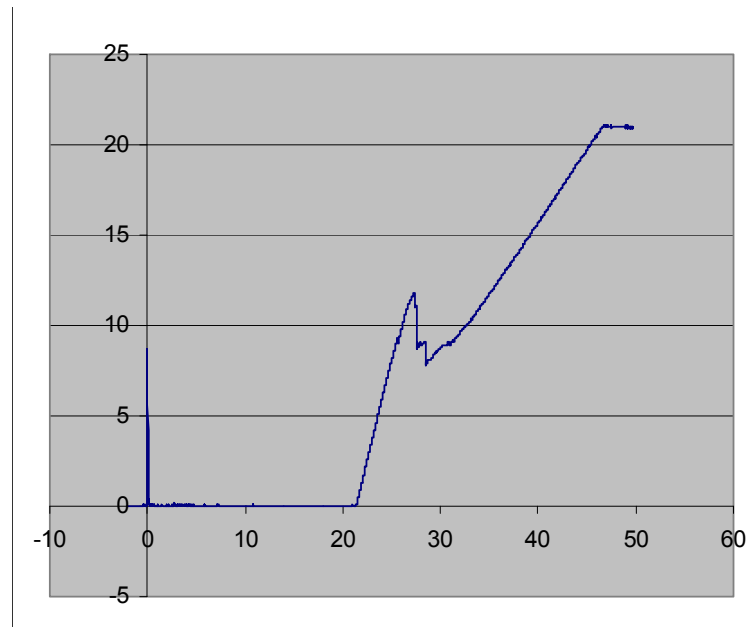


Diagramma n. 6 - Provino: B-III-5

Appendice 2

Si riportano le tabelle per le varie serie di provini sottoposti alla prova di flessione.

SERIE A-I: PROVINI FUSI E COLATI, NON SABBATI						
Saggio	Caratt. geom. lamina met. (lung. x largh. x spess., medie) [mm]	Caratt. geom. ceram. (lung. x largh. x spess., medie) [mm]	E [GPa]	F _{fail} [N]	K [mm ⁻²]	τ _b [MPa]
n. 1	24,78 x 3,10 x 0,46	8,02 x 3,10 x 1,00	190	7,10	4,5	31,95
n. 2	24,54 x 3,10 x 0,48	8,00 x 3,10 x 1,10	190	8,13	4,2	34,15
n. 3	24,60 x 3,02 x 0,46	8,06 x 3,02 x 1,10	190	5,58	4,5	25,11
n. 4	25,04 x 3,10 x 0,48	7,98 x 3,10 x 0,98	190	6,72	4,2	28,22
n. 5	24,74 x 3,10 x 0,48	7,98 x 3,10 x 1,04	190	8,31	4,2	34,86
n. 6	25,08 x 2,98 x 0,48	8,02 x 2,98 x 1,02	190	4,72	4,2	19,82
SERIE A-II: PROVINI FUSI E COLATI, SABBATI (GRANA FINE)						
Saggio	Caratt. geom. lamina met. (lung. x largh. x spess., medie) [mm]	Caratt. geom. ceram. (lung. x largh. x spess., medie) [mm]	E [GPa]	F _{fail} [N]	K [mm ⁻²]	τ _b [MPa]
n. 1	24,96 x 3,00 x 0,48	8,00 x 3,00 x 1,08	190	7,63	4,2	32,05
n. 2	24,40 x 3,00 x 0,46	7,92 x 3,00 x 1,14	190	6,71	4,5	30,20
n. 3	24,80 x 3,10 x 0,48	8,00 x 3,10 x 1,02	190	11,39	4,2	47,84
n. 4	24,62 x 3,02 x 0,48	800 x 3,02 x 1,10	190	8,06	4,2	33,85
n. 5	24,88 x 2,96 x 0,48	7,92 x 2,96 x 1,04	190	8,67	4,2	36,41
n. 6	24,64 x 3,00 x 0,50	8,06 x 3,00 x 1,02	190	8,25	3,8	31,85
SERIE A-III: PROVINI FUSI E COLATI, SABBATI (GRANA GROSSA)						
Saggio	Caratt. geom. lamina met. (lung. x largh. x spess., medie) [mm]	Caratt. geom. ceram. (lung. x largh. x spess., medie) [mm]	E [GPa]	F _{fail} [N]	K [mm ⁻²]	τ _b [MPa]
n. 1	24,80 x 2,96 x 0,45	8,04 x 2,96 x 1,04	190	7,12	4,7	33,46
n. 2	24,96 x 3,10 x 0,50	8,12 x 3,10 x 1,00	190	9,07	3,8	34,47
n. 3	24,84 x 3,10 x 0,45	8,02 x 3,10 x 0,99	190	7,36	4,7	34,59
n. 4	25,46 x 3,00 x 0,52	7,98 x 3,00 x 1,02	190	7,63	3,6	27,47
n. 5	25,36 x 3,10 x 0,46	7,90 x 3,10 x 1,12	190	8,48	4,5	38,16
n. 6	25,20 x 3,10 x 0,48	7,96 x 3,10 x 1,00	190	7,88	4,2	33,10

SERIE B-I: PROVINI PRODOTTI CON SLM, NON SABBATI						
Saggio	Caratt. geom. lamina met. (lung. x largh. x spess., medie) [mm]	Caratt. geom. ceram. (lung. x largh. x spess., medie) [mm]	E [GPa]	F _{fail} [N]	K [mm ⁻²]	τ _b [MPa]
n. 1	25,78 x 3,10 x 0,52	7,92 x 3,08 x 1,06	230	14,24	3,3	46,99
n. 2	25,72 x 3,06 x 0,50	7,98 x 3,06 x 1,16	230	12,00	3,5	42,00
n. 3	25,82 x 3,10 x 0,52	8,02 x 3,10 x 1,06	230	---	3,3	---
n. 4	25,72 x 3,10 x 0,50	7,96 x 3,10 x 1,14	230	6,90	3,5	24,15
n. 5	25,80 x 3,10 x 0,52	7,96 x 3,10 x 1,04	230	12,36	3,3	40,79
n. 6	25,88 x 3,08 x 0,50	7,98 x 3,08 x 1,14	230	6,99	3,5	24,74
SERIE B-II: PROVINI PRODOTTI CON SLM, SABBATI (GRANA FINE)						
Saggio	Caratt. geom. lamina met. (lung. x largh. x spess., medie) [mm]	Caratt. geom. ceram. (lung. x largh. x spess., medie) [mm]	E [GPa]	F _{fail} [N]	K [mm ⁻²]	τ _b [MPa]
n. 1	25,40 x 2,92 x 0,48	7,98 x 2,92 x 1,14	230	7,98	3,8	30,32
n. 2	25,82 x 3,08 x 0,46	7,90 x 3,08 x 1,16	230	13,54	4,1	55,72
n. 3	25,76 x 3,08 x 0,48	7,94 x 3,08 x 1,04	230	15,25	3,8	57,95
n. 4	25,80 x 3,10 x 0,46	7,98 x 3,10 x 1,14	230	15,23	4,1	62,44
n. 5	25,84 x 3,10 x 0,46	7,92 x 3,10 x 1,16	230	11,96	4,1	49,04
n. 6	25,52 x 3,02 x 0,46	8,08 x 3,02 x 1,1	230	13,10	4,1	53,71
SERIE B-II: PROVINI PRODOTTI CON SLM, SABBATI (GRANA GROSSA)						
Saggio	Caratt. geom. lamina met. (lung. x largh. x spess., medie) [mm]	Caratt. geom. ceram. (lung. x largh. x spess., medie) [mm]	E [GPa]	F _{fail} [N]	K [mm ⁻²]	τ _b [MPa]
n. 1	25,78 x 3,10 x 0,48	8,04 x 3,10 x 1,06	230	15,29	3,8	57,87
n. 2	25,78 x 3,06 x 0,48	8,08 x 3,06 x 1,04	230	14,54	3,8	55,25
n. 3	25,82 x 3,04 x 0,48	8,08 x 3,04 x 1,12	230	13,67	3,8	51,95
n. 4	25,72 x 3,08 x 0,48	8,10 x 3,08 x 1,08	230	13,22	3,8	50,24
n. 5	25,78 x 3,02 x 0,48	8,10 x 3,02 x 1,06	230	11,82	3,8	44,92
n. 6	25,74 x 3,00 x 0,45	8,06 x 3,00 x 1,05	230	14,24	3,5	49,84

Appendice n. 3

L'esame al SEM ha confermato visivamente quanto emerso dalla prova di delaminazione. Vengono riportati alcuni significativi fotogrammi dello stato delle superfici dopo il test di delaminazione.

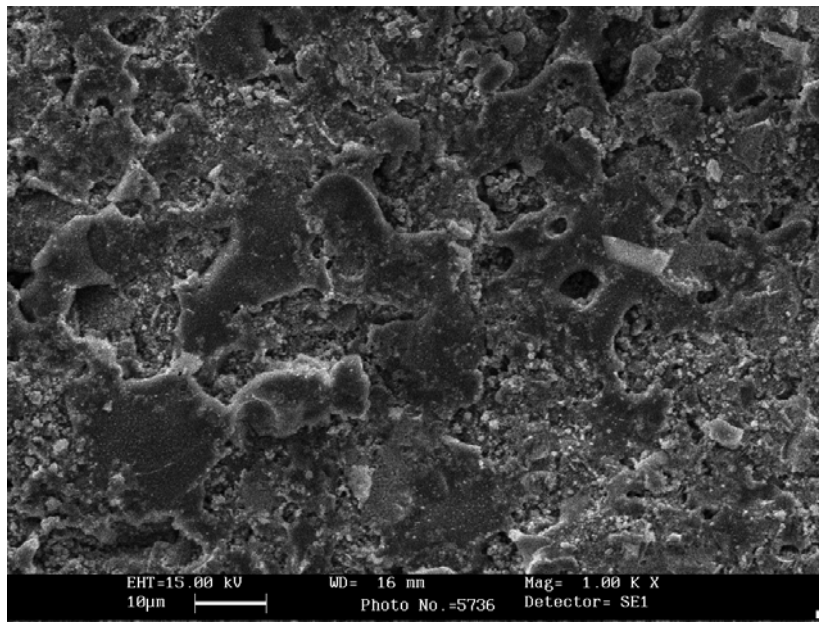


Immagine n. 1: Superficie metallica del provino A-I-6 (peggiore prestazione serie fusi)

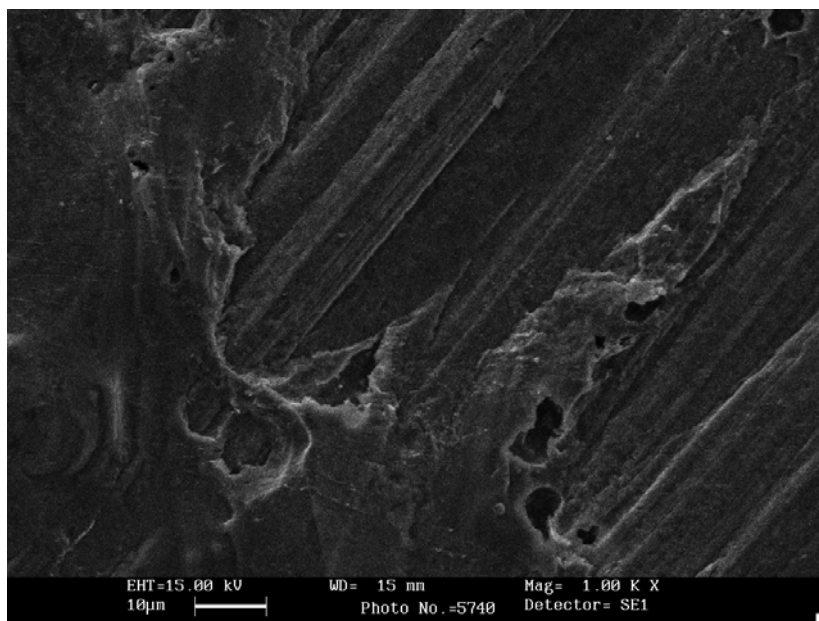


Immagine n. 2: Superficie metallica del provino B-I-4 (peggiore prestazione serie SLM)

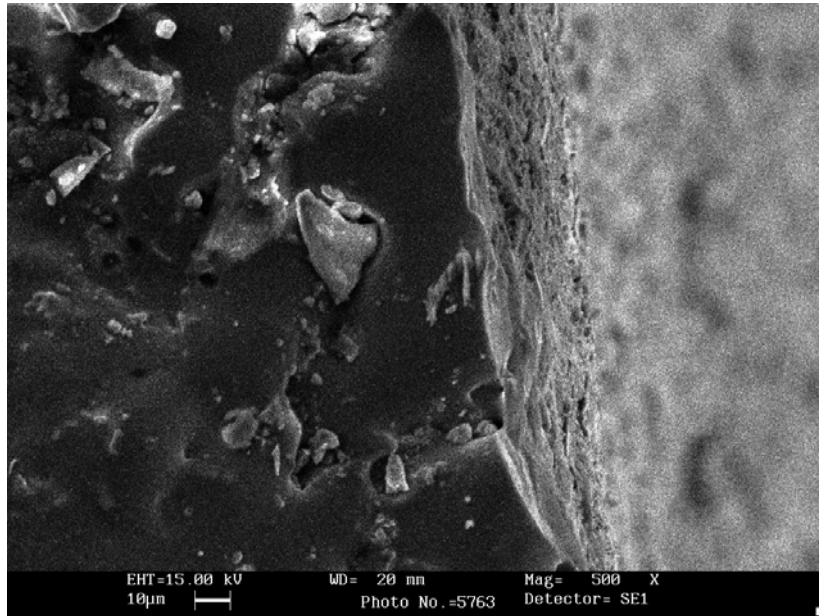


Immagine n. 3: Sezione del provino A-I-6 (peggiore prestazione serie fusi)

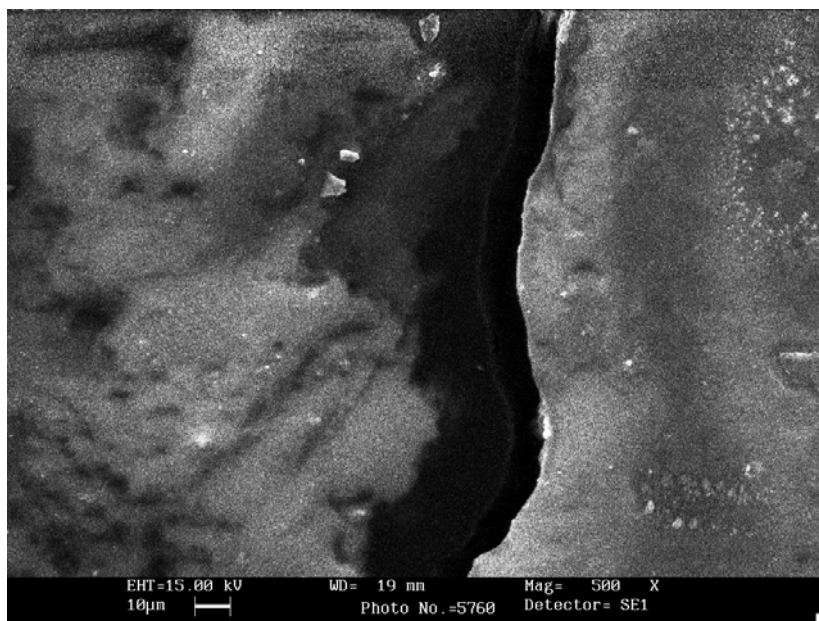


Immagine n. 4: Sezione del provino B-I-4 (peggiore prestazione serie SLM)

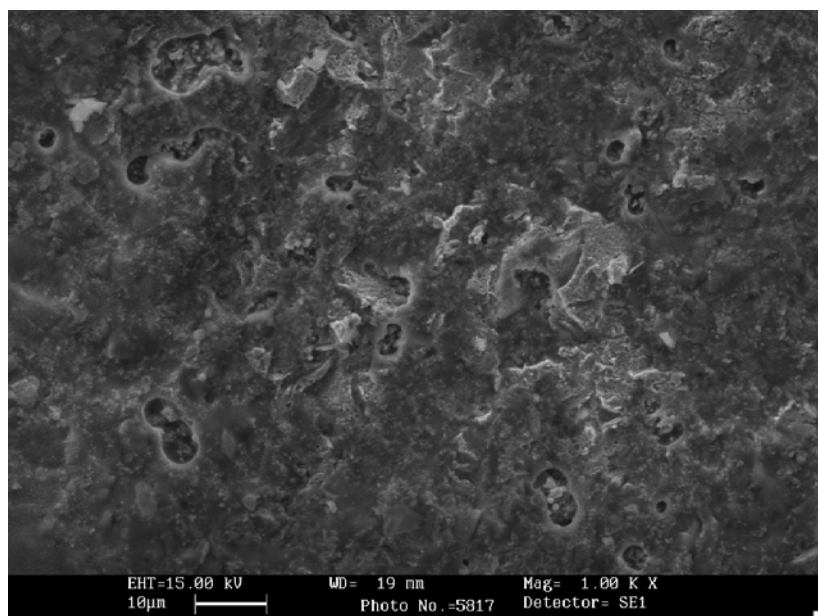


Immagine n. 5: Superficie del provino A-II-3 (migliore prestazione serie fusi)

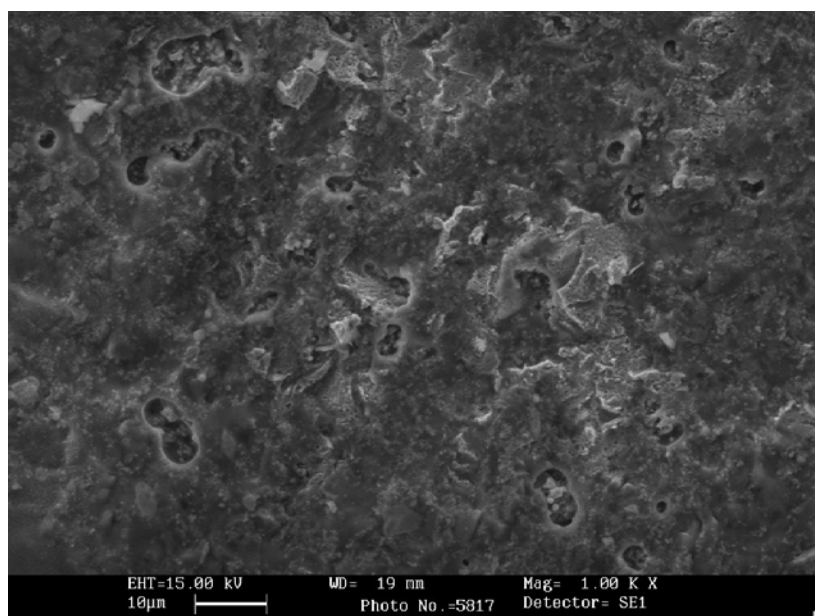


Immagine n. 6: Superficie del provino B-II-4 (migliore prestazione serie SLM)

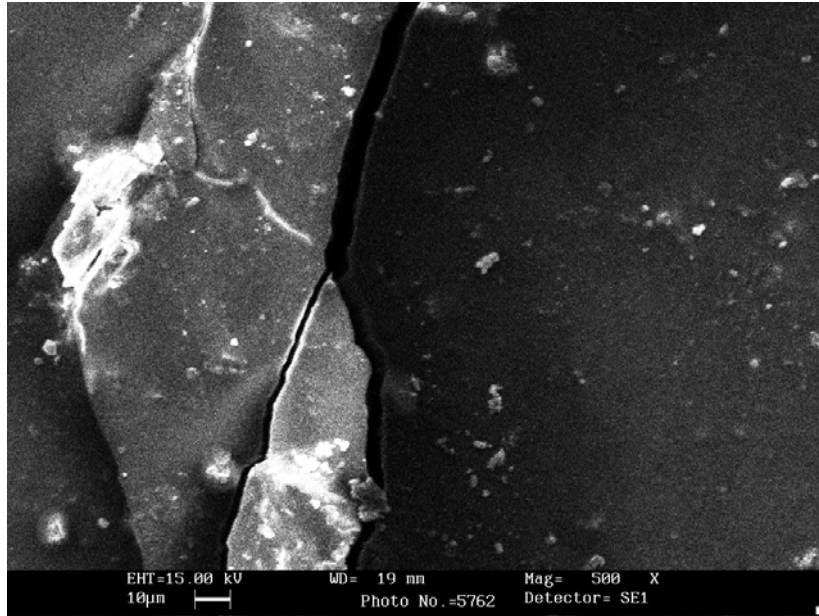


Immagine n. 7: Sezione del provino A-II-3 (migliore prestazione serie fusi)

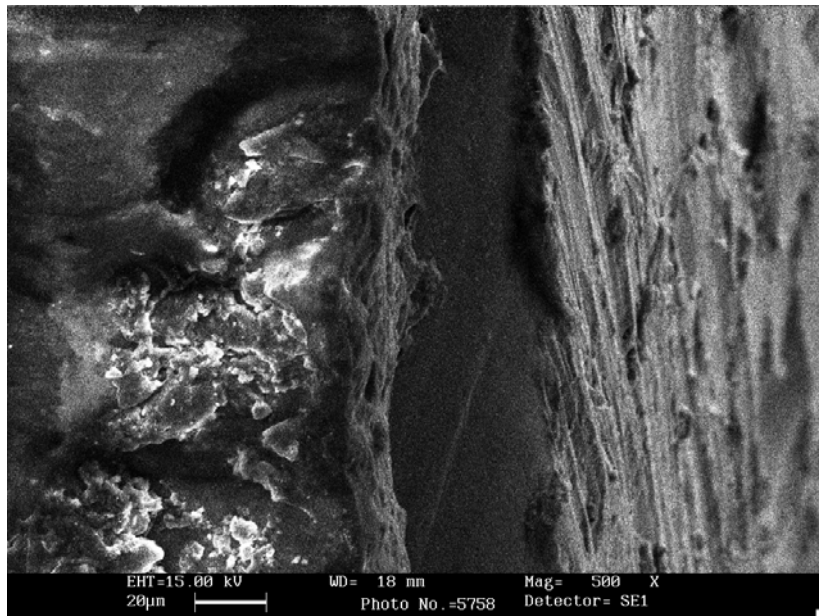


Immagine n. 8: Sezione del provino B-II-4 (migliore prestazione serie SLM)

Appendice n. 4

Con l'analisi metallografica sono stati eseguiti vari fotogrammi, dei quali riportano i più significativi.

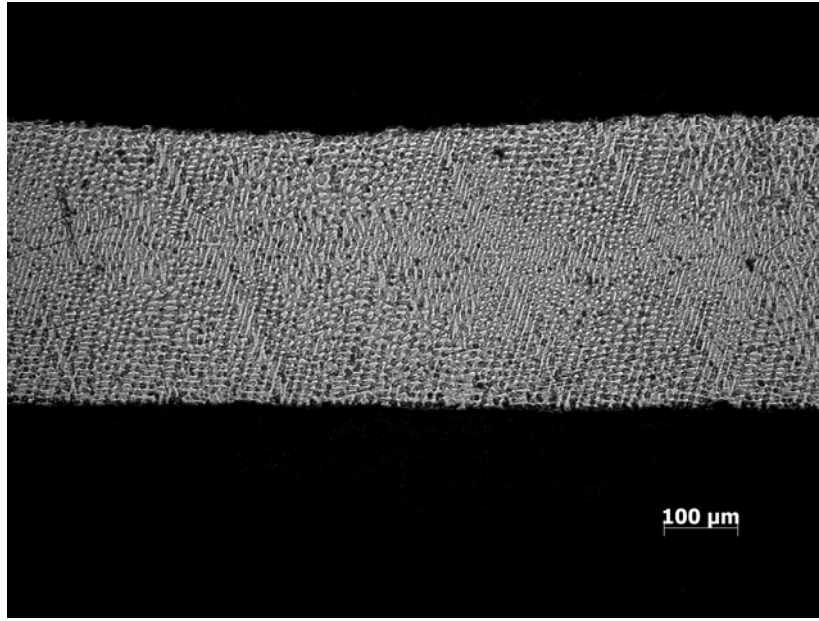


Immagine n. 1: Grana cristallina di un provino fuso ceramizzati dopo delaminazione (100X)

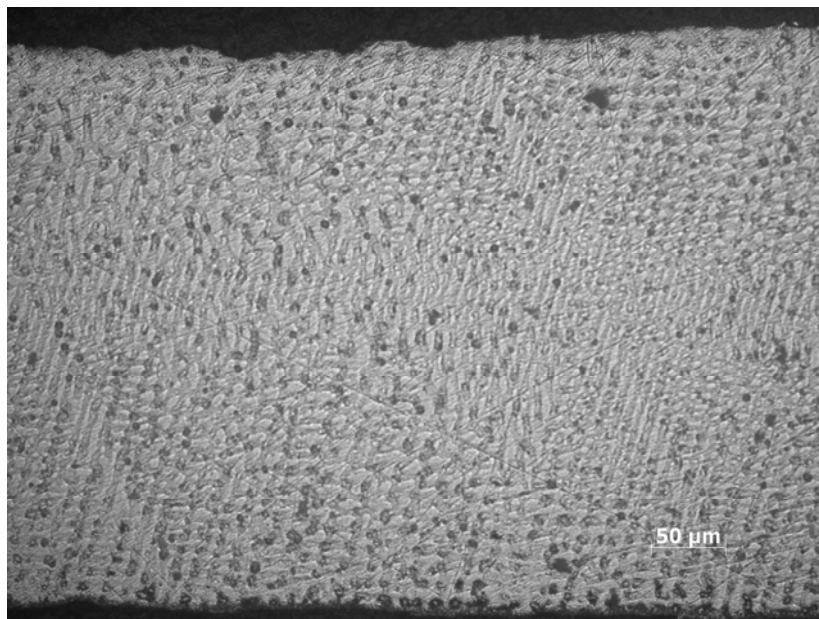


Immagine n. 2: Grana cristallina di un provino fuso ceramizzato dopo delaminazione (200X)

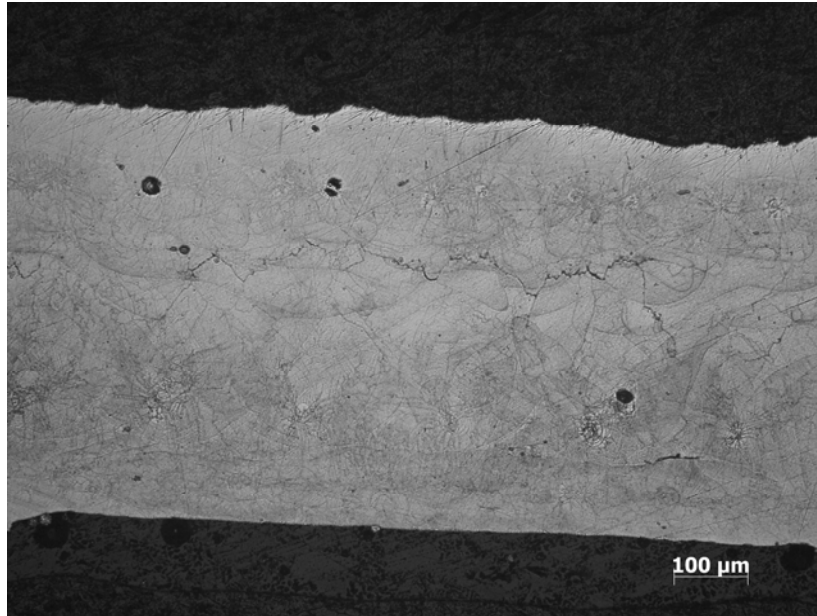


Immagine n. 3: Grana cristallina di un provino SLM ceramizzato dopo delaminazione (100X)



Immagine n. 4: Grana cristallina di un provino SLM ceramizzato dopo delaminazione (200X)

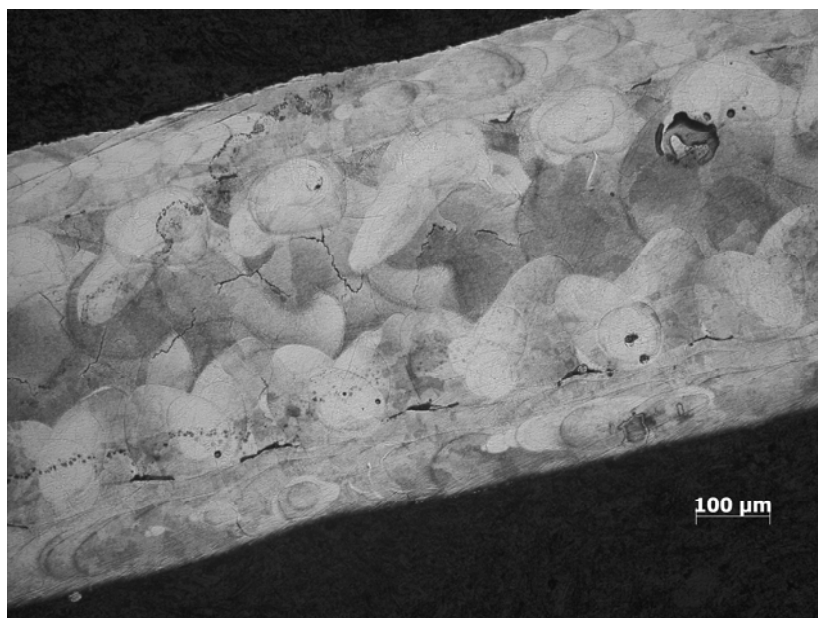


Immagine n. 5: Grana cristallina di un provino SLM non ceramizzato dopo delaminazione (100X)

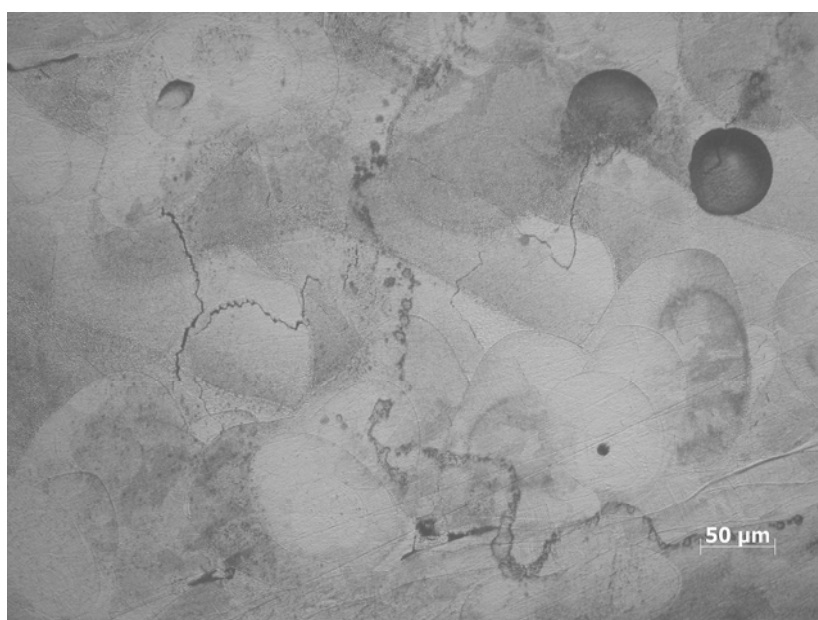


Immagine n. 6: Grana cristallina di un provino SLM non ceramizzato dopo delaminazione (200X)

Riferimenti bibliografici

1. AA. VV. (2008). Pubblicazione *Metodi sperimentali per la caratterizzazione dei dispositivi dentali* – Progetto coordinato da CNA Provinciale di Padova in collaborazione con il PST Galileo e il DAUR Università di Padova.
2. Bedini, R. - De Angelis, G. – Fasano, A. – Ioppolo, P. – Pennisi, C. (2000). Valutazione meccanica a rottura di interfacce metallo-ceramiche sottoposte a sforzo di taglio a compressione. Rapporti ISTISA (Istituto Superiore di Sanità). Michelon, P. (1979). Storia dell'Odontoiatria – Vol. III – Piccin – Padova.
3. Bego USA's CAD/CAM production center uses Selective Laser Melting, which frees-up lab employees to maximize their strengths and increase production. Dental Lab Products (2011). Compiled by Schnepf, K. - Information provided by Bego USA.
4. Cascone, P. J. The Theory of Bonding for Porcelain-to-Metal System – Dental Porcelain: The State of the Art (1977).
5. Claus, H. (1990). Das Gefüge und Mikrogefüge der Dentalkeramik in Abhängigkeit von den Brennbedingungen. Quintessenza Odontotecnica (Versione tedesca) 16, 1479-1495.
6. Colombo, D. (A. A. 2007/2008). Corso di metallurgia dei metalli non ferrosi — Università di Trento.
7. Compendio “CARMEN – Aspetti di una nuova metallo-ceramica” – Dr. Ing. J. Lindigkeit della Dentaforum di Pforzheim (D).
8. DIN EN ISO 9693 Metall-Keramik-Systeme für zahnärztliche Restaurationen Beuth-Verlag, Berlino – Marzo 1995.
9. Hanser, C. (1979). Eichner Metallkeramik in der zahnärztliche Protetik Carl Hanser - Verlag, Monaco –Vienna.
10. Lala, M. (2012). Scienze dei materiali dentali e laboratorio - Vol. II, M. Lala, Roma.
11. Lelièvre, F. (2013). Analisi fisico-chimica della nuova vetro-ceramica sintetica ibrida ceraMotion – Quintessenza Odontotecnica 1:10-19 - Quintessenza Edizioni s.r.l. – Rho (Milano).
12. Licciulli, A. (2003). Bioceramici. Unisalento.
13. Manuale di istruzioni d'uso della ceramica “VITA VMK Master” della VITA Zahnfabrik - H. Rauter GmbH & Co. KG – Säcking (D).
14. Manuale d'installazione e istruzioni per l'uso dell'impianto a laser (SLM) M1 cusing della Concept Laser GmbH – membro della Hofman Innovation Group.
15. Manuale per la realizzazione di strutture per restauri in metallo-ceramica della Ivoclar Vivadent AG – Schaan – Liechtenstein.

16. McLean, J. W. (1983). Dental Ceramics – Proceeding of The First International Symposium on Ceramics-Contribution by R. L. Bertolotti - Porcelain-to-Metal Bonding and Compatibility – Quintessence – Chicago.
17. Nadira A. H., Abdullah J. M., Alaa I. D. (2013). The Effect of Surface Treatment of Co-Cr on Metal-Ceramic Shear Bond Strength - International Journal of Enhanced Research in Science Technology & Engineering, ISSN: 2319-7463 Vol. 2 Issue 9, pp: (24-279).
18. Pask J. A.. Fundamentals of Wetting and Bonding between Ceramics and Metals – Alternatives to Gold Alloys in Dentistry – U. S. Department of Health Education and Welfare - Conference Proceedings – January 24-26, 1977.
19. Pask J. A. et al.. Oxidation and ceramic coatings on 80Ni20Cr alloys – J. Dent. Res. 1988 Sep; 67(9): 1164-71
20. Ret, V. (2008). Studio sperimentale sulla adesione della vetroceramica a substrati tradizionali ed innovative in clinica protesica - Tesi di dottorato – Università di Trieste.
21. Ricerca & Sviluppo della Ivoclar (1999). Documentazione scientifica sulle ceramiche IPS d.SIGN.
22. Rombouts, M. - Kruth, J. P. - Froyen, L. – Mercelis, P. (2006). CIRP Annals-Manufacturing ..., - Elsevier.
23. Ronchi, F. – Nobili, P. (2005). Biocompatibilità dei materiali odontoiatrici. In: Progressi in odontoiatria. Cap 8. 277-312, Utet – Torino
24. Schwalbe, N. (2008). Vergleichende Untersuchungen zum Schwickerath-Versuch, Voss-Versuch und Abschrecktest – Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades Doctor medicinae dentariae (Dr. med. dent.) vorgelegt der Medizinischen Fakultät Charité – Universitätsmedizin Berlin.
25. Schweitzer D. M., Goldstein G. R., Ricci J. L., Silva N. R., Hittelman E. L. (2005). Comparison of bond strength of a pressed ceramic fused to metal versus feldspathic porcelain fused to metal – PubMed – Basic Science Research – U. S. National Library of Medicine, National Institutes of Health.
26. Shell, J. S. - Nielsen, J. P. Study of the bond between gold alloys and porcellain. s. l. : Journal of Dental Research, 1962, Vol. 41, p. 1424-1437.
27. Smaniotto, P. – Buldrini, E. (2007). Metallo-Ceramica. Quintessenza-Odontotecnica.
28. Strietzel, R. (2010). Selective Laser Melting in Dentistry. In: Daskalaki A. ed, Informatics in Oral Medicine: Advanced Techniques in Clinical and Diagnostic Technologies. Hershey New York: IGI Global.
29. Vandenbroucke, B. - Kruth, J. P. (2007). Selective laser melting of biocompatible metals for rapid manufacturing of medical parts - Rapid Prototyping Journal, Vol. 13 Iss: 4, pp.196 – 203.

30. Venturini, M. (A. A. 2011/2012). Valutazione clinica di dispositivi ortopedici innovativi riassorbibili e metallici – Tesi di Laurea – Università di Padova.
31. Wu, L. – Zhu, H. – Gai, X. – Wang, Y. (2014). Evaluation of the mechanical properties and porcelain bond strength of cobalt-chromium dental alloy fabricated by selective laser melting. The Journal of Prosthetics dentistry, Vol. III, p. 51-55.
32. Zucchetto, F. (A. A. 2014/2015). Analisi sperimentale della conformità di strutture metalliche per protesi dentali ottenute mediante sinterizzazione laser selettiva (SLS) – Tesi di Laurea – Università di Padova.

Siti web

1. <http://www.texerdesign.it/> (ultimo accesso 03/05/2015).
2. <http://www.sciencedirect.com/> (ultimo accesso 03/05/2015).
3. <http://www.3dsystems.com> (ultimo accesso 03/05/2015).
4. <http://dx.doi.org> (ultimo accesso 03/05/2015).
5. http://www.emeraldinsight.com/pb/assets/raw/images/emerald_logo_new.gif (ultimo accesso 09/05/2015).
6. <http://www.sciencedirect.com/science/journal/00078506> (ultimo accesso 09/05/2015).
7. <http://www.sciencedirect.com/science/journal/09240136> (ultimo accesso 09/05/2015).
8. <http://hdl.handle.net/10077/2754> (ultimo accesso 20/11/2014).
9. <http://creation-willigeller.com> (ultimo accesso 20/11/2014).
10. <http://www.labsmaniotto.com> (ultimo accesso 22/05/2015).
11. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed> (ultimo accesso 23/05/2015).
12. http://www.ing.unitn.it/~colombo/metalli_pesanti/cromo.html#tossicita%27 (ultimo accesso 31/05/2015).
13. <http://www.news-medical.net/news/2008/09/03/25/Italian.aspx> (ultimo accesso 12/06/2015).
14. <http://www.osha.gov> (ultimo accesso 12/06/2015).
15. <http://www.aidii.it/tlv.php> (ultimo accesso 12/06/2015).
16. <http://www.chifis.it/mustarelli/Biomateriali%20metallici%20-cap%209.pdf> (ultimo accesso 13/06/2015).
17. <http://www.metalli-italia.com/tungsten.htm> (ultimo accesso 13/06/2015).
18. <http://www.lenntech.it/periodica/elementi/w.htm> (ultimo accesso 13/06/2015).

19. www.nephromeet.com/web/procedure/protocollo.cfm?List... (ultimo accesso 13/06/2015).
20. <http://www.mater.unimib.it/it/didattica/scienza-dei-materiali/informazioni-general> (ultimo accesso 13/06/2015).
21. <https://books.google.it/books?isbn=8850310447> (ultimo accesso 14/06/2015).
22. https://www.politesi.polimi.it/.../Tesi%20di%20laurea_Gia_come%20Gaff... (ultimo accesso 14/06/2015).
23. http://www.ipiagiuliano.it/attivita/documenti/leghe_non_preziose.pdf (ultimo accesso 14/06/2015).
24. <http://www.ing.unitn.it/~colombo/titaniobiomedico/Ricerca%20metallurgia%20dei%20metalli%20non%20ferrosi%20Federico%20Sella%20131048.htm> (ultimo accesso 14/06/2015).
25. http://amsdottorato.unibo.it/6457/1/tesi_Ph.d.pdf (ultimo accesso 15/06/2015).
26. http://www.amicidibrugg.it/rivista/200702/art1_6.asp?op=r_p (ultimo accesso 15/06/2015).
27. http://www.dentistaitaliano.it/documents/LDC-2002_SINERGIA.pdf (ultimo accesso 15/06/2015).
28. <http://www.osservatoriobiomedicaleveneto.it/upload/documentazione/34/qualitadentale.pdf> (ultimo accesso 18/06/2015).
29. <http://www.dicea.unipd.it/servizi/laboratori-e-prove-sperimentali/lin-laboratorio-di-disegno> (ultimo accesso 23/06/2015).
30. <http://www.uihm.com/it/Induction-Heating-Technology/Electromagnetic-induction-and-The-Joule-effect172.html> (ultimo accesso 04/07/2015).
31. <http://schweitzerdental.com/publications/Article.III.pdf> (ultimo accesso 14/07/2015).
32. <http://www.dentaurum.de/ita/default.aspx> (ultimo accesso 21/07/2015).
33. [http://www.treccani.it/enciclopedia/cromo_\(Enciclopedia-Italiana\)/](http://www.treccani.it/enciclopedia/cromo_(Enciclopedia-Italiana)/) (ultimo accesso 23/07/2015).
34. http://tesi.cab.unipd.it/41741/1/TESI_DI_LAUREA_ALEX_PERSICO.pdf (ultimo accesso 15/08/2015).
35. <http://www.ing.unibs.it/~villa/DTI/110%20-%20Finiture%20Superficiali%20e%20Rugosit%C3%A0.pdf> (ultimo accesso 15/08/2015).

36. <http://www.federica.unina.it/ingegneria/disegno-tecnico-industriale/indici-rugosita/> (ultimo accesso 15/08/2015).
37. <http://www.ttsvgl.it/odontotecnicanaturale/studioaderenza.html> (ultimo accesso 21/12/2015).
38. http://www.hiluxsoluzioni_dentali.it (ultimo accesso 30/12/2015).
39. <http://194.116.86.2/omarpoint/tec/Lists/Events/Attachments/2/La%20rugosit%C3%A0%20superficiale.pdf> (ultimo accesso 06/01/2016).
40. http://www1.diccism.unipi.it/Valentini_Renzo/.../Corrosione.pdf (ultimo accesso 10/02/2016).
41. http://www.dmfci.unict.it/siracusa/web1/materiale_didattico/ps16.pdf (ultimo accesso 10/02/2016).
42. <http://www.metallurgia.unicas.it/files/Materiali-metallici-4-new.pdf> (ultimo accesso 17/02/2016).
43. http://www.fedoa.unina.it/610/1/Lorenzo_Rossi_MAT_MET_AMB_CORR_OSIVI__ALTETEMPERATURE_CONFRONTI.pdf (ultimo accesso 17/02/2016).
44. http://materiale-didattico.xyz/index.php?newsid=63395&news_page=5 (ultimo accesso 17/02/2016).
45. http://www.abrasivinorio.it/public/tecnologie/LA_SATINATURA_DEI_METALLI_con_foto.pdf (ultimo accesso 07/03/2016)
46. <http://www.tecnologia.it/officine/LuIt.html> (ultimo accesso 07/03/2016).
47. www.bredent.com/it/bredent/download/29716/ (ultimo accesso 07/03/2016).
48. <http://www.cafro.com/wp-content/uploads/Granulometria.pdf> (ultimo accesso 07/03/2016).
49. www.uni.com (ultimo accesso 07/03/2016).
50. <http://www.unife.it/medicina/lm.odontoiatria/insegnamenti/igiene/materiale/lezioni-statistica-medica-1b0-anno/lezione-4-misure-della-variabilita.pdf> (ultimo accesso 31/03/2016).
51. http://ww2.unime.it/dipfisica/Tesine/MICROSCOPIA_ELETRONICA.htm (ultimo accesso 02/04/2016).
52. <http://www.leica-microsystems.com/it/prodotti/em-preparazione-del-campione/> (ultimo accesso 02/04/2016).