

ITALIAN PATENT OFFICE

Document No.

102012902014005A1

Publication Date

20130717

Applicant

CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE

Title

IMPIANTO DENTALE OD OSSEO, IN PARTICOLARE IN NANOCOMPOSITO
ALLUMINA-ZIRCONIA

DESCRIZIONE dell'invenzione industriale dal titolo:
"Impianto dentale od osseo, in particolare in nano-composito allumina-zirconia"

Di: UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI TORINO, nazionalità italiana, via Verdi 8, 10124 TORINO; CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE, nazionalità italiana, Piazzale Aldo Moro 7, 00185 ROMA

Inventori designati: Salvatore COLUCCIA, Fiorella ALTRUDA, Stefano CAROSSA, Gianmario MARTRA, Federico MUSSANO, Emanuela TOLOSANO, Alida BELLOSI, Maria Giulia FAGA

Depositata il: 17 Gennaio 2012

DESCRIZIONE

La presente invenzione si riferisce ad un impianto dentale o, più in generale, osseo, comprendente uno stelo ed una filettatura ricavata sulla superficie esterna di detto stelo, tramite la quale quest'ultimo è atto ad essere ancorato ad un tessuto osseo.

Un impianto dentale è un dispositivo progettato per essere collocato chirurgicamente all'interno dell'osso mandibolare o mascellare per sorreggere una protesi dentaria che deve garantire al paziente una corretta biofunzionalità. I requisiti fondamen-

tali degli impianti dentali attualmente in uso sono la biocompatibilità, la capacità di osteointegrarsi, la durata nel tempo ed il ripristino funzionale degli organi (denti) sostituiti, possibilmente nel rispetto dell'armonia estetica.

La morfologia e le componenti degli impianti dentali sono dettate dalle caratteristiche meccaniche del materiale base più diffusamente impiegato per la loro realizzazione, il titanio che, con le sue leghe, copre circa il 97% del mercato di questo settore.

In genere si utilizza titanio puro di grado 4 per realizzare la "fixture", ossia la parte endosseale dell'impianto, mentre per l'"abutment", parte che verrà ricoperta dalla protesi dentaria, e la vite di collegamento tra abutment e fixture si ricorre al titanio di grado 5. Il titanio di grado 4 è considerato puro (4 è l'indice di presenza nella matrice di titanio di ossigeno, carbonio, ferro ed altre impurità in percentuale residua) mentre il titanio di grado 5 è una lega composta dal 6% in peso di alluminio e dal 4% in peso di vanadio più altre impurità così come nel titanio di grado 4.

L'uso del titanio commercialmente puro è dovuto all'esigenza di evitare il rilascio di ioni me-

tallici a contatto con i tessuti biologici, pur assicurando le caratteristiche meccaniche prescritte. L'impiego di titanio di grado 5 è esclusivamente voluto dai produttori di impianti per assicurare al sistema implantare un margine ampio di sicurezza meccanica all'azione dei carichi masticatori. L'associazione tra l'accumulo di metalli come l'alluminio e gravi patologie degenerative quali il morbo di Alzheimer riveste in quest'ambito un interesse più che accademico, essendo le componenti protesiche degli impianti sottoposte all'azione erosiva dell'ambiente orale. Alla chiara esigenza di controllo della biodisponibilità degli elementi potenzialmente tossici, si è data risposta, per ora solo a livello sperimentale, mediante barriere di contenimento (ad es. rivestimenti superficiali) o la scelta di differenti materiali. A tale riguardo, in alternativa ai materiali metallici sono stati recentemente proposti materiali ceramici massivi, quali allumina (Al_2O_3) e zirconia (ZrO_2). Inoltre, dal punto di vista biomeccanico l'uso di materiali ceramici è particolarmente indicato per evitare il passaggio di sforzo tra protesi e tessuto biologico circostante.

Il successo nella messa a punto di un impianto

dentale non dipende solo dall'impiego di un corretto materiale, ma dalla sua integrazione nel tessuto in cui viene collocato. Infatti, non si deve considerare un impianto dentale come un dispositivo unicamente capace di sostituire il dente naturale, bensì un sistema di riabilitazione dell'intero apparato stomatognatico. Ai fini della qualità della vita del paziente è poi importante che tale riabilitazione avvenga in un tempo il più breve possibile, per poi perdurare il più a lungo possibile. Un aspetto chiave delle caratteristiche dell'integrazione è costituito dall'applicazione alla progettazione ed alla realizzazione di un impianto di conoscenze anatomiche, biomeccaniche, bioingegneristiche e di chimica delle superfici.

A motivo delle particolari sollecitazioni meccaniche cui deve rispondere un impianto dentale e della complessità delle risposte fisiologiche all'interfaccia tra impianto e tessuto, la messa a punto di dispositivi innovativi dotati di adeguate caratteristiche strutturali e capaci di esplicare una rapida e duratura integrazione con il tessuto ospite è a tutt'oggi un obiettivo di primaria importanza nel settore odontoiatrico.

In vista delle esigenze sopra indicate, costi-

tuisce oggetto dell'invenzione un impianto dentale od osseo del tipo definito all'inizio, in cui detto stelo è di materiale composito ceramico a base di Al_2O_3 e ZrO_2 .

Forma inoltre oggetto dell'invenzione un procedimento per la produzione di un impianto dentale od osseo, comprendente i seguenti passi:

rendere disponibile una miscela di polveri di Al_2O_3 e ZrO_2 ;

pressare detta miscela in modo da ottenere un green;

lavorare detto green in modo tale da ottenere un semilavorato comprendente uno stelo ed una filettatura ricavata sulla superficie esterna di detto stelo; e

sottoporre a sinterizzazione detto semilavorato.

Secondo una forma di attuazione preferita del procedimento, successivamente alla sinterizzazione detto semilavorato è sottoposto ad un trattamento superficiale di bioattivazione con calore e pressione, mantenendo detto semilavorato in presenza di una soluzione di almeno un composto selezionato dal gruppo consistente di ossiacidi, acidi alogenidrici, basi di metalli alcalini e alcalino-terrosi.

Come si può apprezzare, l'impianto secondo

l'invenzione trova applicazione non solo in ambito dentistico, ma anche in altri settori medicali, ad esempio in ortopedia.

Ulteriori caratteristiche e vantaggi dell'impianto secondo l'invenzione risulteranno evidenti dalla descrizione dettagliata che segue, effettuata con riferimento ai disegni annessi, forniti a puro titolo di esempio non limitativo, in cui:

- la figura 1 è un grafico che mostra il contenuto in volume di $m\text{-ZrO}_2$ in funzione del tempo di invecchiamento, in ATZ da cottura;
- la figura 2 è un grafico che mostra il contenuto in volume di $m\text{-ZrO}_2$ in funzione del tempo di invecchiamento, in ATZ trattato con H_3PO_4 per 4h;
- la figura 3 è un grafico che mostra la microdurezza Vickers (HV) di campioni da cottura trattati con acido, con differenti carichi applicati;
- la figura 4 è un grafico che mostra la durezza Vickers di campioni invecchiati (ATZ da cottura) con differenti carichi applicati; e
- la figura 5 è un grafico che mostra la durezza Vickers di campioni invecchiati 4h trattati con acido, con differenti carichi applicati.

Un impianto dentale comprende uno stelo, comunemente noto come "fixture", che in uso costituisce la parte endo-ossea dell'impianto, ed una porzione di testa, comunemente nota come "abutment", che in uso viene ricoperta dalla protesi dentaria. In caso di un impianto per un impiego differente, ad esempio per uso ortopedico, tale impianto può essere conformato in maniera differente a seconda delle esigenze. La forma dell'impianto non è comunque essenziale ai fini dell'invenzione.

Lo stelo presenta una filettatura ricavata sulla sua superficie esterna, tramite la quale l'impianto è atto ad essere ancorato ad un tessuto osseo.

Secondo l'invenzione tale impianto è realizzato di materiale composito ceramico a base di Al_2O_3 e ZrO_2 . Preferibilmente, tale materiale composito è un nanocomposito.

Ai fini della presente invenzione, per "nanocomposito" si intende un materiale solido multifase dove le fasi Al_2O_3 e ZrO_2 sono composte da grani aventi dimensioni minori di 100 nm.

Il composito ottenuto presenta proprietà nettamente migliori rispetto a quelle dei componenti presi singolarmente.

Per quanto riguarda questo aspetto, bisogna considerare che i ceramici ossidici presentano buone caratteristiche meccaniche in termini di durezza e, conseguentemente, di resistenza all'usura, nonché accertata compatibilità con i sistemi biologici. L'allumina pura infatti è utilizzata in ambito biomedicale per la realizzazione delle teste delle protesi d'anca, mentre la zirconia non è impiegata in quest'ambito poiché, a fronte di una maggiore tenacità che la rende meno fragile rispetto all'allumina, in vivo tende a subire una transizione di fase da tetragonale a monoclina, con conseguente aumento di volume ed innesco di fratture che porta alla rottura della protesi. La zirconia risulta tuttavia potenzialmente più efficace per applicazioni biologiche poiché, oltre ad essere più tenace, presenta una superficie potenzialmente più reattiva, che la rende interessante ai fini dell'ancoraggio con l'osso.

Preferibilmente, la percentuale in peso di ZrO_2 è maggiore od uguale ad 80%, la percentuale in peso di Al_2O_3 essendo minore od uguale al complemento a 100 della percentuale in peso di ZrO_2 .

L'inserito secondo l'invenzione viene ottenuto mediante tecniche di per sé convenzionali nell'industria ceramica, quali pressatura lineare e

pressatura isostatica a freddo per ottenere un green ceramico, e successivo processo di sinterizzazione. Prima della sinterizzazione il green viene lavorato mediante fresatura a controllo numerico per ottenere i profili desiderati dell'impianto.

Preferibilmente, l'impianto così ottenuto viene sottoposto ad un trattamento superficiale per ottimizzare l'integrazione con il tessuto osseo (bioattivazione). Infatti, a fronte delle eccellenti caratteristiche meccaniche i ceramici ossidici sono tendenzialmente bioinerti. Si è verificato che a seguito di trattamenti in condizioni idrotermali con soluzioni di acido fosforico di adeguata concentrazione le superfici dell'impianto si sono dimostrate attive nell'indurre la deposizione di idrossiapatite a seguito dell'esecuzione del "test di Kokubo", normalmente impiegato per valutare la possibilità di osteointegrazione di un biomateriale. Inoltre, è stato verificato che il trattamento di superficie sopra indicato non altera le proprietà meccaniche dei nanocompositi ossidici considerati. Inoltre, test di invecchiamento in condizioni che permettono di accelerare i fenomeni chimico-fisici che possono avvenire in condizioni fisiologiche hanno indicato che anche dopo i trattamenti di bioattivazione i nanocompositi dovrebbero mante-

nere inalterate le loro caratteristiche strutturali per tempi di permanenza nel tessuto ospite tali da corrispondere alla normale intera prospettiva di vita dei pazienti, anche di giovane età.

Altro aspetto importante è poi quello della biocompatibilità, che è stata verificata tramite test di sopravvivenza ed adesione di cellule osteoblastiche ed epiteliali umane ai nanocompositi ossidici impiegati, anche trattati ai fini della bioattivazione.

Più in generale, il trattamento superficiale dell'impianto in autoclave può avvenire in presenza di soluzioni di ossiacidi, acidi alogenidrici, basi di metalli alcalini e alcalino-terrosi, in condizioni di temperatura superiore a 50°C, per tempi superiori a 15 minuti.

Esperimenti

1. Preparazione e caratterizzazione del materiale ceramico

Per produrre i materiali sono state utilizzate polveri di elevata purezza: una miscela di Al_2O_3 e ZrO_2 contenente il 16% in peso di ZrO_2 , commercializzata da Taimei con il nome Taimicron, ed una miscela di Al_2O_3 e ZrO_2 contenente il 20% in peso di Al_2O_3 , commercializzata da Tosoh con il nome TZ-3Y20AB. Esemplari di green sono stati ottenuti me-

diante pressatura lineare a 80 MPa seguita da pressatura isostatica a freddo a 200 MPa. Le migliori condizioni per il processo di sinterizzazione sono state: riscaldamento di 50°C/h fino a 700°C, permanenza per 2h a 700°C; riscaldamento di 100°C/h fino alla temperatura di sinterizzazione di 1500°C e permanenza per 2h a questa temperatura. Sono stati misurati i coefficienti di espansione termica fino a 1300°C; le densità dei corpi sinterizzati sono state misurate con il metodo di Archimede.

Sono state inoltre considerate le seguenti proprietà meccaniche: resistenza a flessione su 4 punti su barre di prova 45×5×5 mm (almeno cinque campioni per ciascun lotto) per i materiali come usciti dalla cottura, e su barre 35×2,5×2 mm per i materiali sottoposti ad invecchiamento ed a trattamento superficiale; durezza con metodo di indentazione con punta Vickers, 9,8 N di carico, per 10 s, su almeno cinque campioni per ciascun lotto per i materiali come usciti dalla cottura; per i materiali trattati ed invecchiati è stata misurata la micro-durezza con un tester di indentazione (FISCHER-SCOPE HM-2000) variando il carico fino a 0,5 N per valutare la durezza superficiale. Anche in questo caso è stata usata una punta Vickers, consistente di una piramide di diamante a base quadrata. La te-

nacità è stata misurata con un metodo di indentazione con una punta Vickers, 98 N di carico, per 10 s, con almeno cinque misurazioni su ciascun materiale, ed il modulo di Young è stato misurato mediante il metodo della frequenza di risonanza su almeno tre campioni per ciascun lotto, con dimensioni 43×5×2 mm, utilizzando un analizzatore di guadagno e fase H&P. La resistenza a flessione e la durezza sono state misurate su campioni come usciti dalla cottura, invecchiati e trattati.

La microstruttura dei campioni è stata analizzata usando un microscopio elettronico a scansione Zeiss EVO 50 dotato di analizzatore per spettroscopia a dispersione di energia per il rilevamento della composizione elementare.

Sono state inoltre effettuate analisi XPS con uno spettrometro fotoelettronico a raggi X di SPECS (Phoibos MCD 150). La sorgente era costituita da radiazione Mg-K α (1253,6 eV). La sorgente di raggi X era eccitata da un fascio elettronico da 150 W (12 mA, 12,5 kV). Le dimensioni di spot della regione irradiata erano 7×20 mm. Le emissioni di fotoelettroni dal campione sono state analizzate ad un angolo di take-off di 90° in condizioni UHV. Durante le acquisizioni non è stata applicata compensazione di carica. Dopo l'acquisizione le energie

di legame sono state calibrate sul segnale Al 2p di Al_2O_3 avente un'energia di legame $\text{BE} = 74 \text{ eV}$. L'accuratezza delle energie di legame riportate è stata stimata essere di $\pm 0,1 \text{ eV}$. Le aree dei picchi XPS sono state misurate dopo sottrazione di un fondo. I calcoli dei rapporti atomici sono stati effettuati dopo normalizzazione utilizzando i fattori di Scofield per l'elemento "X". L'elaborazione degli spettri è stata effettuata utilizzando il pacchetto software Casa XPS v2.3.13 (Casa Software Ltd.) ed Origin 7.1 (Origin Laboratory Corp.). La decomposizione spettrale è stata effettuata utilizzando funzioni gaussiane-lorentziane (70%/30%), ed è stata stabilita la fwhm per ciascun picco.

2. Trattamento dei campioni

I campioni sono stati lavati ad ultrasuoni in acetone, etanolo ed acqua deionizzata e quindi immersi in una soluzione di H_3PO_4 o NaOH con differenti concentrazioni a $80^\circ\text{--}100^\circ\text{C}$ per tempi compresi fra 4 e 24 ore in autoclave od a pressione atmosferica. A trattamento completo i campioni sono stati prelevati dalla soluzione idrossilata, lavati in acqua deionizzata ed infine asciugati a temperatura ambiente.

3. Bioattivazione

La valutazione della bioattività dei campioni

non trattati e trattati è stata effettuata immergendo i campioni in un fluido corporeo simulato modificato (1,5×SBF). Il 1,5×SBF è stato preparato con una concentrazione ionica 1,5 volte quella del SBF proposto da Kokubo et al., ed il suo valore di pH è stato aggiustato a 7,4 mediante addizione di HCl e tris-idrossimetil-amminometano. Ciascun campione è stato immerso in 40 ml di 1,5×SBF, mantenuto ad una temperatura costante di 36,5°C per 2 e 4 settimane. L'osservazione mediante SEM-EDS di uno strato con un rapporto di Ca/P tipico di forme simil-apatite è stata usata come criterio per la bioattività dei campioni.

4. Esperimenti di invecchiamento

Gli esperimenti di invecchiamento sono stati effettuati in autoclave ad una temperatura di 134°C e pressione di 2 bar per un tempo crescente, fino a 20h (1h in autoclave è teoricamente uguale a 3-4 anni in vivo).

I campioni sono stati sistemati su una griglia nell'autoclave in modo che non rimanessero a mollo nell'acqua durante l'invecchiamento, ma solamente sottoposti ad un'atmosfera di vapore acqueo. L'influenza del trattamento idrotermale sulla trasformazione tetragonale-monoclinico è stata valutata quantitativamente mediante diffrattometria a raggi

X. I campioni sono stati scansionati con radiazione Cu-K α (45 kV-40 mA) ed angolo di Bragg variabile da 26° a 34° mediante diffrattometro a raggi X PANalytical X Pert PRO. La frazione della fase monoclinica è stata calcolata utilizzando il metodo di Garvie e Nicholson.

La trasformazione della fase zirconia è stata osservata mediante microscopio a forza atomica (AFM) e microscopio elettronico a scansione (SEM). La stessa zona del campione è stata fotografata prima e dopo il processo di invecchiamento. L'AFM (Park System XE100) è stato osservato in modalità non-contatto. Le dimensioni dell'area scansionata era di 5×5 μm^2 , con una frequenza di scansione di 0,4 Hz. Le misurazioni sono state effettuate su un campione levigato e trattato con etching termico in aria. Le misurazioni di rugosità media (R_a) sono state prese mediante immagini in cinque aree random sul campione.

5. Risultati

5.1 *Microstruttura*

Entrambi i materiali, Al₂O₃-16wt%ZrO₂ (matrice di allumina rinforzata con particelle di zirconia, ZTA) e ZrO₂-20wt%Al₂O₃ (matrice di zirconia rinforzata con particelle di allumina, ATZ), sono composti da grani sub-micrometrici. In particolare, in

ZTA sono presenti grani di Al_2O_3 di $0,881 \pm 0,297$ μm e grani di ZrO_2 di $0,317 \pm 0,103$ μm , mentre in ATZ le dimensioni dei grani di allumina e zirconia sono simili ($0,469 \pm 0,174$ μm). In entrambi i casi i grani di allumina e zirconia sono distribuiti in modo omogeneo. Nel caso di ZTA i grani di allumina sono più grandi, probabilmente a causa della bassa percentuale di zirconia, che ha un effetto di pinning sui grani di allumina.

5.2 Proprietà fisiche e meccaniche

Le proprietà dei compositi sono riassunte in tabella 1, che riporta per confronto anche le proprietà dei materiali monolitici.

Tabella 1

Composizione	Densità (%)	Coeff. espansione termica ($\text{m } ^\circ\text{C}$)	Durezza (GPa)	Tenacità ($\text{MPa m}^{1/2}$)	Resistenza flessione (MPa)	Modulo Young (GPa)
Al_2O_3 -16wt% ZrO_2	100	8.2	21.3 ± 1.5	3.9 ± 0.05	441 ± 24	363 ± 5
ZrO_2 -20wt% Al_2O_3	99.9	10.0	15.3 ± 0.9	7.1 ± 0.1	633 ± 127	245 ± 9
Al_2O_3 ¹	99.9	7.8	24.0 ± 1.6	3.0 ± 0.1	229 ± 34	362 ± 4
ZrO_2 ²	100	11.0	14.5 ± 0.4	6.0 ± 0.3	615 ± 93	206 ± 4

1- Al_2O_3 Taimei

2- ZrO_2 Tosoh, stabilizzato con 3 wt% di ittria

In generale, si può osservare che i compositi presentano un buon compromesso in termini di durezza e tenacità rispetto ai materiali monolitici.

In particolare, il composito ATZ presenta durezza simile e tenacità maggiore rispetto alla zir-

conia pura. Ciò indica che ATZ è più tollerante alle fratture rispetto alla zirconia. Ciò costituisce un vantaggio perché la zirconia pura, nonostante le sue promettenti proprietà meccaniche, presenta un problema di tendenza alla frattura.

La tenacità e la resistenza a flessione di ZTA sono considerevolmente migliori rispetto al materiale monolitico anche se la durezza è elevata. Tenacità e resistenza a flessione sono tuttavia inferiori a quelle dell'altro composito, comportando quindi una maggior fragilità. È stata osservata una significativa deviazione standard per ZTA, in particolare per i valori di resistenza, indice della presenza di difetti.

5.3 Caratterizzazione superficiale

Prima dei trattamenti chimici la superficie degli ossidi è stata caratterizzata mediante XPS. I risultati ottenuti su campioni di ZTA e ATZ rivelano la presenza di atomi di alluminio, zirconio, ittrio, ossigeno e contaminanti (in piccole quantità) sulle superfici.

Gli spettri sono stati calibrati sul segnale Al 2p di Al_2O_3 avente un'energia di legame $\text{BE}=74$ eV. Il picco dello zirconio presenta un doppietto con la componente Zr 3d_{5/2} a $181,8 \pm 0,1$ eV. La differenza di energia di legame di 2,4 eV fra i picchi

Zr 3d_{5/2} e Zr 3d_{3/2} è conforme con l'energia di legame di Zr⁴⁺ nella zirconia pura. La componente Y 3d_{5/2} del doppietto dell'ittrio trovata a 157 ± 0,1 eV, con una differenza di 2 eV con il picco Y 3d_{3/2} è caratteristica dello stabilizzatore della fase tetragonale di ZrO₂ in YSZ.

Il picco O 1s risulta da quattro contributi a 529,7, 530,8, 532,0 e 533,3 ± 0,1 eV corrispondenti rispettivamente ad O²⁻ della matrice di zirconia, ad O²⁻ della matrice di allumina, ai gruppi idrossilici dovuti alle soluzioni di chemisorbimento dell'acqua, ed allo strato superficiale idrato del materiale.

La proporzione quantitativa di alluminio, zirconio, ittrio ed ossigeno attesa per i campioni di ZTA e ATZ è calcolata considerando le quantità di ZrO₂, Al₂O₃ ed Y₂O₃ utilizzata nella miscela dei precursori (si veda la tabella 2).

Tabella 2

Elemento	% atomica in ZTA (calcolata)	% atomica in ZTA (XPS)	% atomica in ATZ (calcolata)	% atomica in ATZ (XPS)	% atomica in ATZ trattato 4h con H ₃ PO ₄ (XPS)
Al	36.6	37.9	13.4	13.5	13.7
Zr	2.8	3.7	21.8	19.9	21.0
O	60.5	57.5	64.1	63.4	61.8
Y	0.1	0.9	0.7	3.2	3.5

I valori calcolati considerando il rapporto

stechiometrico sono molto vicini ai valori sperimentali. Ciò dimostra che la composizione chimica della superficie di ZTA e ATZ è molto vicina a quella del bulk. Si può inoltre notare che la percentuale sperimentale di Y è maggiore di quella attesa, evidenziando che gli atomi di Y segregano sui bordi di grano in Y-TZP.

5.4 *Trattamenti chimici*

Vari trattamenti chimici con H_3PO_4 e NaOH a differenti concentrazioni e temperature per diversi tempi di trattamento sono stati considerati per indurre bioattività sulla superficie di entrambi i compositi. La capacità di tali trattamenti di indurre la formazione di apatite sulle superfici è stata testata mediante immersione in SBF. Come riferimento, materiali ZTA e ATZ non trattati e trattati sono stati immersi in una soluzione di SBF per due e quattro settimane.

Per ZTA non è stata osservata alcuna formazione di apatite, indicando che vi è una percentuale soglia di zirconia al disotto della quale la bioattività non viene indotta.

Fra i vari trattamenti, solo uno (soluzione di H_3PO_4 al 42% in peso, 80°C , 4h in autoclave) ha portato alla formazione di simil-apatite nel caso di ATZ dopo quattro settimane di immersione in SBF,

sia con metodi statici che dinamici. La superficie era quasi completamente ricoperta da uno strato di fosfati di calcio, per i quali il rapporto fra Ca e P era di 1,6, come atteso per forme di apatite. In ciascun test è stata osservata una morfologia aciculare (sia statico che dinamico). L'apatite inizia a crescere preferibilmente sui grani di zirconia, confermando che tale ossido è più efficace per la nucleazione di apatite. Inoltre, tale aspetto spiega perché il composito contenente una bassa percentuale di zirconia non presenta la stessa capacità di favorire la formazione di apatite. Per verificare l'effetto dell'acido fosforico su ATZ sono stati acquisiti spettri XPS sui campioni dopo il trattamento. Gli spettri sono stati calibrati allo stesso modo che per i campioni come usciti da cottura. Non sono state rilevate differenze significative fra ATZ trattati ed ATZ da cottura in termini di rapporto Zr/Al. Inoltre, non è stato osservato alcun picco del fosforo, indicando che non si era formata alcuna fase fosfato. La deconvoluzione del picco O 1s ha rivelato interessanti differenze fra ATZ da cottura ed ATZ trattato con acido fosforico (si veda tabella 3).

Tabella 3

Componenti Ols	ZTA	ATZ	ATZ 4h H ₃ PO ₄
%O ₂ - (ZrO ₂)	9.3%	48.7%	43.7%
%O ₂ - (Al ₂ O ₃)	65.2%	27.2%	23.4%
%OH	19.2%	20.0%	24.6%
%H ₂ O	6.3%	4.1%	8.3%

Nel caso di ATZ trattato è stato notato un aumento di OH e della percentuale di acqua. Probabilmente la bioattività osservata in questo campione deve essere correlata ad un aumento di specie OH sulla superficie, dovuto ad una reazione base-acido fra zirconia ed acido fosforico. Il fatto che lo stesso trattamento non ha portato ad un simile effetto sul campione ricco di allumina conferma che i grani di allumina non sono efficaci per la nucleazione dell'apatite.

È anche importante notare che lo stesso trattamento in becher non ha prodotto alcun effetto sulla bioattività dopo lo stesso tempo di trattamento; ciò significa che la pressione gioca un ruolo importante nell'accelerare la cinetica della modificazione superficiale.

5.5 Effetto di invecchiamento su ATZ

Diversi studi hanno dimostrato che quando la percentuale di ZrO₂ è al disotto del 22% in peso in compositi simili non si verificano fenomeni di in-

vecchiamento, indipendentemente dalle dimensioni di grano. Si è pertanto studiato il processo di invecchiamento sul composito ATZ per calcolare l'entità reale della transizione di fase ed il suo effetto sulle proprietà meccaniche con lo scopo di verificare la reale possibilità di applicarlo in vivo. Le figure 1 e 2 mostrano la percentuale in volume della transizione di fase (calcolata con il metodo di Garvie e Nicholson) in funzione del tempo di invecchiamento (fino a 20h, corrispondenti ad 80 anni in vivo, un tempo sufficientemente lungo per valutare la durata di una protesi) per ATZ da cottura ed ATZ trattato con acido fosforico. Come per il campione da cottura, si può vedere che la quantità di zirconia monoclina aumenta con il tempo di invecchiamento e la correlazione è quasi lineare. Si può vedere che la trasformazione di fase non supera il valore di 28% in volume. L'invecchiamento non ha ridotto la resistenza della ceramica dopo 20h ed il trattamento con acido fosforico ha portato in qualche modo ad un aumento della resistenza a flessione (si veda la tabella 4).

Tabella 4

Materiale	Resistenza a flessione 4 pt. (MPa)
ATZ da cottura	1075 ± 190
ATZ invecchiato in autoclave 20 h	1113 ± 142
ATZ invecchiato in autoclave 90 h	1002± 40
ATZ trattato con acido fosforico ed invecchiato in autoclave per 20 h	1246±124

L'effetto del trattamento e dell'invecchiamento sulla durezza è mostrato in figura 3. Tre differenti carichi sono stati utilizzati per verificare eventuali differenze fra bulk e superficie; tali differenze non sono state comunque riscontrate. L'invecchiamento ha come effetto principale un progressivo decremento della durezza (figura 4), mentre non è stato osservato alcun trend nel caso di materiali invecchiati dopo trattamento in acido fosforico fino a 20 ore. Una diminuzione significativa è osservabile chiaramente dopo 90 ore (figura 5). Osservazioni SEM hanno mostrato che con l'invecchiamento vi è uno sviluppo di micrograni sulla superficie dei grani di zirconia, mentre osservazioni AFM hanno mostrato una trasformazione di fase da tetragonale a monoclinio durante l'invecchiamento; tali misure hanno tuttavia mostrato che tale trasformazione induce un aumento minimo della rugosità media, il che può spiegarne la ridotta influenza sulle proprietà meccaniche del

materiale.

RIVENDICAZIONI

1. Impianto dentale od osseo, comprendente uno stelo ed una filettatura ricavata su una superficie esterna di detto stelo, tramite la quale quest'ultimo è atto ad essere ancorato ad un tessuto osseo, caratterizzato dal fatto che detto impianto è di materiale ceramico composito a base di Al_2O_3 e ZrO_2 .

2. Impianto secondo la rivendicazione 1, in cui detto materiale ceramico composito è un nanocomposito.

3. Impianto secondo la rivendicazione 1 o 2, in cui in detto materiale ceramico la percentuale in peso di ZrO_2 è maggiore od uguale ad 80%, la percentuale in peso di Al_2O_3 essendo minore od uguale al complemento a 100 della percentuale in peso di ZrO_2 .

4. Procedimento per la produzione di un impianto dentale od osseo, comprendente i seguenti passi:

rendere disponibile una miscela di polveri di Al_2O_3 e ZrO_2 ;

pressare detta miscela in modo da ottenere un green;

lavorare detto green in modo tale da ottenere un semilavorato comprendente uno stelo ed una filettatura ricavata su una superficie esterna di

detto stelo; e

sottoporre a sinterizzazione detto semilavorato.

5. Procedimento secondo la rivendicazione 4, in cui in detta miscela di polveri la percentuale in peso di ZrO_2 è maggiore od uguale ad 80%, la percentuale in peso di Al_2O_3 essendo minore od uguale al complemento a 100 della percentuale in peso di ZrO_2 .

6. Procedimento secondo la rivendicazione 4 o 5, in cui successivamente alla sinterizzazione detto semilavorato è sottoposto ad un trattamento superficiale di bioattivazione con calore e pressione, mantenendo detto semilavorato in presenza di una soluzione di almeno un composto selezionato dal gruppo consistente di ossiacidi, acidi alogenidrici, basi di metalli alcalini e alcalino-terrosi.

7. Procedimento secondo la rivendicazione 6, in cui detto trattamento superficiale di bioattivazione avviene mantenendo inoltre detto semilavorato ad una temperatura superiore a 50°C.

8. Procedimento secondo la rivendicazione 7, in cui detto trattamento superficiale di bioattivazione avviene mantenendo detto semilavorato ad una temperatura superiore a 50°C per un tempo superiore a 15 minuti.

CLAIMS

1. A dental or osseous implant comprising a stem and a thread formed on an outer surface of said stem, by means of which the latter is adapted to be anchored to an osseous tissue, characterized in that said implant is of a composite ceramic material based on Al_2O_3 and ZrO_2 .
2. An implant according to claim 1, wherein said composite ceramic material is a nanocomposite.
3. An implant according to claim 1 or 2, wherein in said ceramic material the weight percentage of ZrO_2 is greater than or equal to 80%, the weight percentage of Al_2O_3 being lower than or equal to the 100-complement of the weight percentage of ZrO_2 .
4. A method for producing a dental or osseous implant, comprising the following steps:
 - providing a mixture of powders of Al_2O_3 and ZrO_2 ;
 - pressing said mixture to obtain a green;
 - machining said green to obtain a semi-finished product comprising a stem and a thread formed on an outer surface of said stem; and
 - subjecting said semi-finished product to sinterization.
5. A method according to claim 4, wherein in said mixture of powders the weight percentage of ZrO_2 is

greater than or equal to 80%, the weight percentage of Al_2O_3 being lower than or equal to the 100-complement of the weight percentage of ZrO_2 .

6. A method according to claim 4 or 5, wherein after sinterization said semi-finished product is subjected to a bio-activation surface treatment with heat and pressure, including keeping said semi-finished product with a solution of at least one compound selected from the group consisting of oxyacids, halogen acids, bases of alkali metals and alkaline earth metals.

7. A method according to claim 6, wherein said bio-activation surface treatment further includes keeping said semi-finished product at a temperature greater than 50°C .

8. A method according to claim 7, wherein said bio-activation surface treatment includes keeping said semi-finished product at a temperature greater than 50°C for a time greater than 15 minutes.

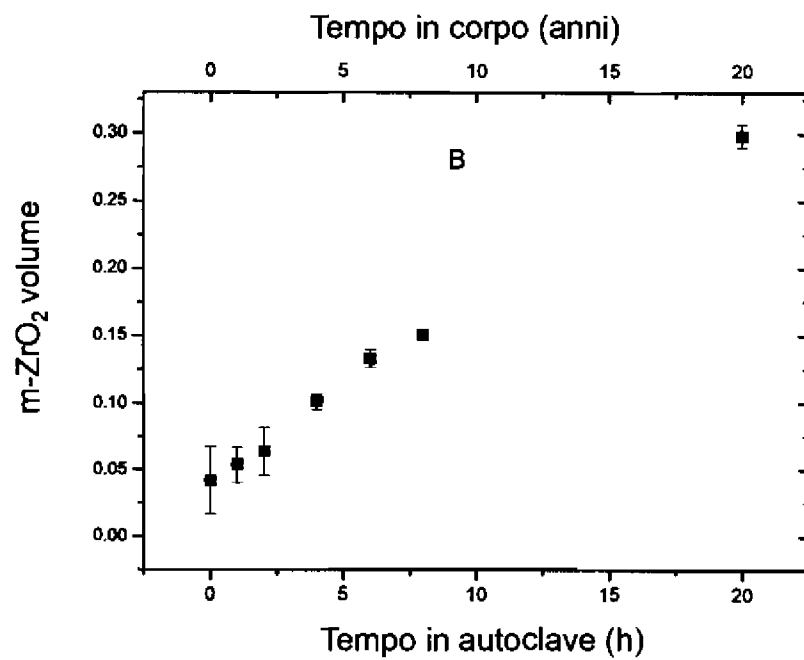


FIG. 1

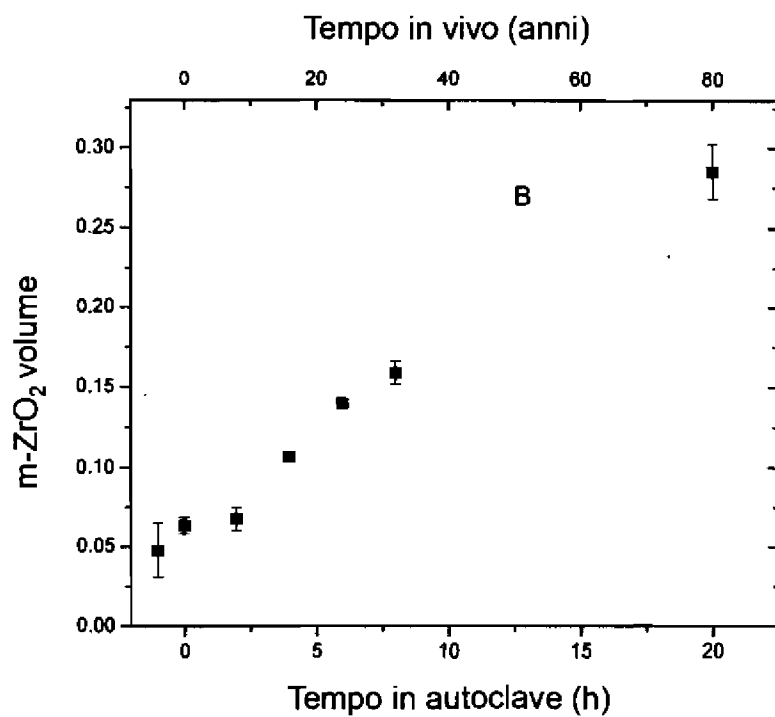


FIG. 2

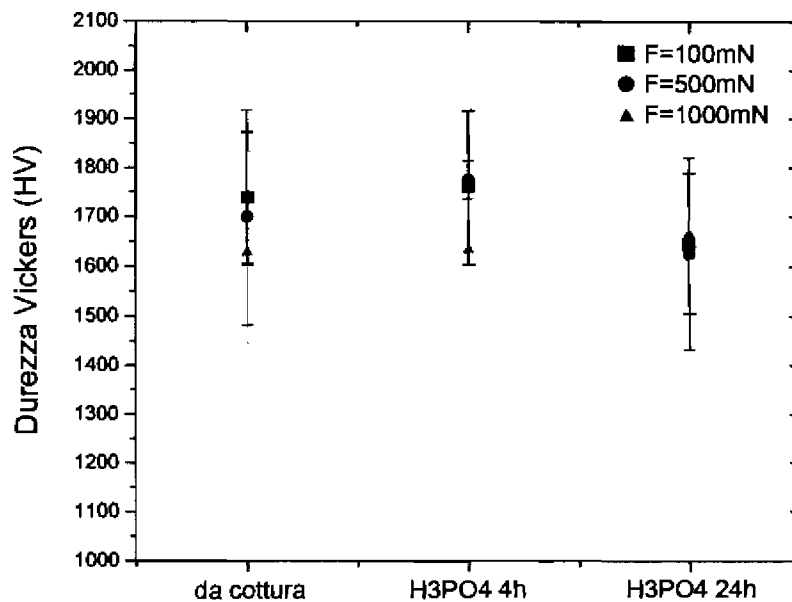


FIG. 3

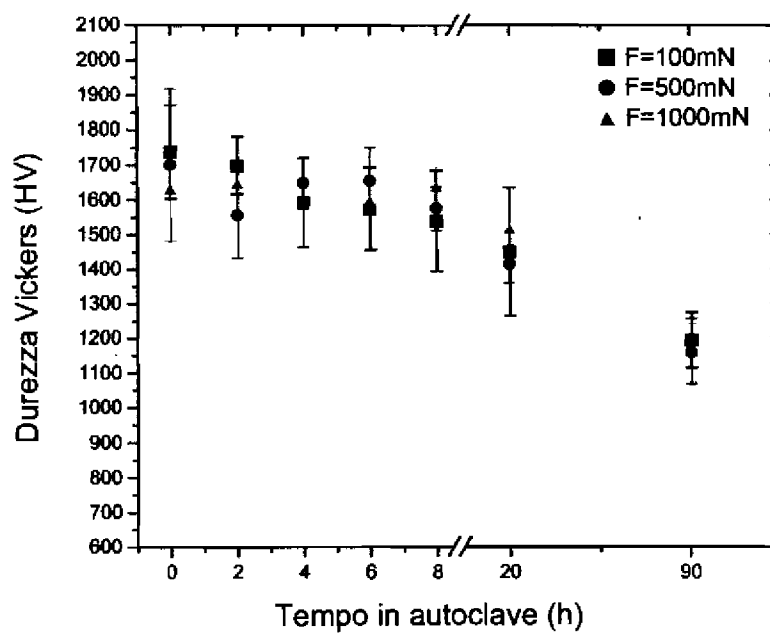


FIG. 4

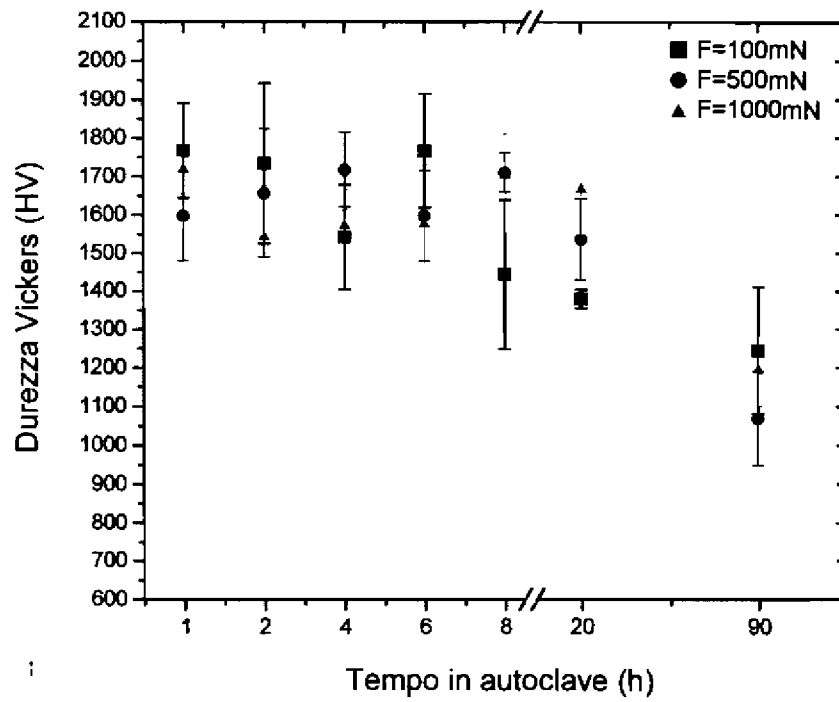


FIG. 5