

UNIVERSITE DE STRASBOURG

FACULTE DE CHIRURGIE DENTAIRE

Année 2015

N° 50

THESE

Présentée pour le Diplôme d'État de Docteur en Chirurgie Dentaire

par

TOLEDANO Jacques

né le 31 mai 1988 à Strasbourg

LA ZIRCONNE: ETUDE DE LA MICROSTRUCTURE GRANULAIRE SELON SA
PROVENANCE ET SON MODE DE FABRICATION

Président : Professeur HAÏKEL Youssef
Assesseurs: Professeur TADDEI Corinne
Docteur ETIENNE Olivier
Docteur HUCK Olivier
Monsieur NAJMI Mostafa

Remerciements:

Je tiens à remercier le Professeur Haikel pour avoir accepté de siéger en tant que président de jury. Je veux également le remercier pour m'avoir transmis la passion qui l'habite en dentisterie.

Je remercie par ailleurs le Professeur Taddei pour avoir accepté de siéger dans le jury. Je tiens à souligner sa grande disponibilité pour les étudiants et son envie de nous rendre autonome dans la démarche thérapeutique.

Je tiens bien-sûr à remercier tout particulièrement le Docteur Etienne que je considère comme mon maître en dentisterie, et qui parvient toujours à se rendre disponible.

A Docteur Huck pour sa transmission tout en humour et bonne humeur, ainsi que pour son expertise.

A Monsieur Najmi, sans qui cette thèse n'aurait pu aboutir.

Je voudrais également remercier Laurence pour les heures passées devant le MEB et pour sa gentillesse.

Il me faut remercier le CRITT Matériaux Alsace, qui nous a permis de disposer des outils techniques nécessaires à l'élaboration de cette thèse.

Mes remerciements vont également au Laboratoire Flagolet qui a mis à notre disposition des échantillons de zircone et nous a donné la possibilité de les fritter.

Merci au Laboratoire Tav Dental pour nous avoir transmis un échantillon de leur zircone, ainsi que Philippe Lévy qui a joué le rôle d'intermédiaire entre le laboratoire et nous.

Je tiens à remercier ma famille qui m'a poussé tout au long de mes études à me surpasser.

Je remercie également ma belle-sœur pour sa précieuse relecture.

Enfin, je remercie du fond du cœur ma femme qui m'a soutenu et qui m'a grandement aidé dans la rédaction de cette thèse.

Table des matières

<i>Introduction</i>	<i>7</i>
<i>Partie 1: Revue de la littérature</i>	<i>11</i>
<i>I- Les différentes méthodes de fabrication de la zircone par CFAO</i>	<i>12</i>
1°) <i>Usinage à partir de zircone frittée sous haute pression</i>	<i>12</i>
2°) <i>Usinage à partir de zircone préfritté</i>	<i>12</i>
3°) <i>Injection</i>	<i>13</i>
<i>II- Étude de la structure cristallographique</i>	<i>13</i>
1°) <i>Les différentes formes</i>	<i>14</i>
a- <i>Maille monoclinique</i>	<i>14</i>
b- <i>Maille quadratique</i>	<i>14</i>
c- <i>Maille cubique</i>	<i>14</i>
2°) <i>Comparaison des propriétés mécaniques en fonction de la forme</i>	<i>15</i>
a- <i>L'intérêt de la phase quadratique stabilisée</i>	<i>15</i>
b- <i>Le passage de la phase quadratique à la phase monoclinique: une</i>	

<i>solution partielle pour le vieillissement</i>	15
<i>c- La zircone sous forme cubique, une utilisation néfaste quant au vieillissement</i>	16
<i>4°) L'influence des stabilisants sur la forme cristallographique</i>	16
<i>a- L'oxyde d'Yttrium</i>	17
<i>b-L'oxyde de Cérium</i>	18
<u><i>III- Microstructure granulaire</i></u>	<u>18</u>
<i>1°) Facteurs influençant la taille des grains</i>	18
<i>a- La température</i>	19
<i>b- Les méthodes de frittage</i>	22
<i>c- L'utilisation de colorants</i>	24
<i>d- La taille de la poudre initiale</i>	27
<i>2°) Taille des grains et propriétés mécaniques</i>	28
<i>a- Influence sur la résistance</i>	28
<i>b- Influence sur le vieillissement</i>	29

<i>c- La taille critique</i>	32
<i>3°) Translucidité</i>	33
<u><i>Partie II: Analyse en laboratoire</i></u>	<u>37</u>
<u><i>I- Matériel et Méthodes</i></u>	<u>38</u>
<i>1°) Zircons analysés antérieurement</i>	38
<i>2°) Quatre types de zircon</i>	39
<i>a- La zircon classique Cercon</i>	39
<i>b- La zircon classique Wieland</i>	39
<i>c- La zircon haute translucidité Wieland</i>	40
<i>d- La zircon injectée Tav Dental</i>	40
<i>3°) Microscope électronique à balayage</i>	40
<i>4°) Taille des grains</i>	41
<i>5°) Porosité</i>	42
<u><i>II- Observations en microscopie électronique à balayage</i></u>	<u>42</u>
<i>1°) La zircon Coridon</i>	43

2°) <i>La zircone Dégos</i>	44
3°) <i>La zircone Bio</i>	44
4°) <i>La zircone Nacera</i>	45
5°) <i>La zircone SG</i>	46
6°) <i>La zircone Pira</i>	46
7°) <i>La zircone HTC</i>	47
8°) <i>La zircone classique Cercon</i>	48
9°) <i>La zircone classique Wieland</i>	51
10°) <i>La zircone haute translucidité Wieland</i>	54
11°) <i>La zircone injectée Tav Dental</i>	56
<u><i>III- Discussion</i></u>	<u>59</u>
<u><i>IV- Conclusion</i></u>	<u>60</u>
<u><i>V-Références bibliographiques</i></u>	<u>63</u>

Introduction

La zircone prend aujourd'hui une place prépondérante au sein de l'arsenal thérapeutique des restaurations fixes sur dents ou sur implants. En effet, les doléances esthétiques, tant des patients que des praticiens, traduisent une volonté de plus en plus forte de restauration constituée intégralement de céramique.

Le disilicate de lithium et la zircone sont actuellement les moyens les plus utilisés pour ce type de restaurations. Cependant, le disilicate de lithium (qui est une vitro-céramique) est soumis à d'importantes contraintes de collage. Ainsi, malgré des résultats esthétiques plus satisfaisants que ceux obtenus par la zircone, son utilisation est limitée en pratique.

La zircone, en revanche, ne nécessite pas obligatoirement un collage. Cela rend son emploi bien plus aisé au quotidien lorsque la nécessité esthétique est moindre, ou lorsqu'il n'y a pas de possibilité de coller dans de bonnes conditions.

Les propriétés mécaniques, de biocompatibilité et d'esthétique de la zircone en ont fait un matériau de choix.

La zircone est un matériau semi-opaque laissant passer davantage de lumière qu'une restauration contenant du métal (qui, elle, est totalement opaque) [1]. Les résultats obtenus sont ainsi bien plus appréciables. Elle permet également, selon son épaisseur, de recouvrir des dents dischromiées ou des reconstitutions corono-radiculaires en métal [2].

Elle présente bien évidemment l'avantage d'être biocompatible. En effet, comme l'ont montré les études de Silva [3] et Covacci [4], elle n'entraîne pas de mutations du génome cellulaire. De plus, les réactions d'intolérance liées aux alliages métalliques sont ainsi évitées. Elle permet une excellente cicatrisation gingivale. Elle permet également d'éviter les colorations (par oxydation) des tissus environnants, que ce soit la gencive ou la racine.

De même, au niveau de la prothèse sur implant, sa biocompatibilité lui confère des propriétés très intéressantes concernant la cicatrisation des muqueuses qui l'entourent [5]. Elle évite en outre d'assombrir la muqueuse par transparence [6].

Ses propriétés mécaniques la rendent semblable à l'acier inoxydable [7] avec des résistances à la flexion de l'ordre de 900- 1200 Mpa, et des résistances à la compression de l'ordre de 2000 MPa.

L'ensemble de la littérature s'accorde pour dire que la résistance de la zircone est bien supérieure à celle du disilicate de lithium ou de l'alumine (autres moyens utilisés lors des restaurations tout céramique), rendant ce matériau encore plus attrayant [8].

Sa fabrication par ordinateur assistée lui confère une précision au niveau des limites périphériques

bien meilleures qu'avec les techniques de cire perdu.

Enfin, la zircone est radio-opaque, permettant ainsi une analyse radiographique de l'adaptation marginale de la restauration.

Cependant, la zircone est un matériau encore trop récent pour que nous ayons à son égard un véritable recul clinique. Son utilisation en dentisterie encore relativement courte nous empêche d'en dresser un bilan précis, et ce particulièrement en matière de vieillissement (bien que de nombreuses données existent concernant le vieillissement des prothèses de hanche en zircone). Il existe cependant des études récentes relatives au vieillissement de la zircone qu'il est important d'analyser.

Par ailleurs, les coûts de production constituent un autre obstacle à son utilisation, même s'il est vrai qu'elle ne touche les dentistes que de manière indirecte. Ces coûts sont très élevés pour les laboratoires compte tenu du prix des logiciels et des machines nécessaires à la conception et à la fabrication de nos restaurations. C'est ainsi qu'au fil du temps sont apparus sur le marché divers types de zircone dont les prix varient grandement. L'objectif est bien évidemment de minorer le prix de la prothèse finale et de rendre leur utilisation plus attractive.

L'avènement des restaurations monolithiques en zircone, constituées de zircone plus ou moins translucide, permettent non seulement d'éviter les problèmes d'écaillage de la céramique mais également de réduire les coûts de production puisque le travail du montage de la céramique esthétique sera inutile.

C'est également dans cette optique de réduction des coûts qu'un nouveau moyen de fabrication des restaurations utilisant de la zircone se développe actuellement. Il s'agit d'injecter la zircone sous haute pression dans des moules préformés capables de supporter les pressions et les températures de cuisson : c'est la technique de la «*zircone injectée*».

Cette dernière existe déjà depuis un certain temps dans la grande industrie, mais la contrainte d'utiliser des moules ne permet d'obtenir que des pièces identiques (étant donné le coût du moule). C'est donc surtout en matière d'implantologie qu'elle trouvera son intérêt puisqu'on utilise fréquemment des pièces prothétiques préformées.

Mais cette technique, encore très jeune dans le domaine dentaire, n'a été encore évoquée par aucune étude de renom. Elle reste néanmoins très intéressante à analyser, ce que nous nous proposons de faire lors de la présente étude.

Ainsi, ce travail se propose, dans un premier temps, de faire une revue de la littérature sur la microstructure de la zircone et de ses implications au niveau clinique. Dans un second temps, et avec la collaboration du CRITT Matériaux d'Alsace, nous présenterons une analyse comparative de différents blocs de zircone au niveau de leurs microstructures en commençant par des zircons qui avaient été analysés il y a quelques années. Puis nous étudierons de manière plus détaillée un bloc de zircone classique de la marque Cercon, un bloc de zircone classique de la marque Wieland, un bloc de zircone translucide de la marque Wieland et un bloc de zircone injectée de la marque Tav Dental, qui sont utilisés couramment à l'heure actuelle. Enfin, nous essaierons de dégager les implications cliniques de ces résultats.

PARTIE I:

Revue

de la

littérature

I- Les différentes méthodes de fabrication de la zircone par CFAO

La zircone existe dans la nature de manière relativement abondante (elle constitue environ 0,02% de la croûte terrestre). On la trouve dans de grands gisements au Brésil sous forme de zircone monoclinique, ou en Australie et en Inde sous forme de sables zirconifères.

L'association de la zircone et de l'oxygène forme du dioxyde de zirconium, dont la formule est ZrO_2 .

Il existe à l'heure actuelle deux méthodes répandues pour fabriquer des restaurations dentaires en zircone, passant toutes deux par la Conception et la Fabrication Assistée par Ordinateur: l'usinage à partir de zircone frittée sous haute pression (1°) et l'usinage à partir de zircone pré-frittée (2°). [9]

1°) Usinage à partir de zircone frittée sous haute pression

La première méthode pour réaliser une restauration dentaire en zircone consiste en un frittage sous haute pression des blocs de zircone. Cela confère au matériau une densité plus importante et des propriétés mécaniques plus intéressantes que celles produites par l'usinage à partir de zircone pré-frittée (seconde méthode possible).

Les blocs sont d'abord pré-frittés à des températures inférieures à 1500°C, ce qui permet d'obtenir des densités de plus de 95%. Ils sont ensuite traités par pressage isostatique à chaud à des températures entre 1400°C et 1500°C sous haute pression dans une haute atmosphère de gaz inerte grâce auquel on obtient une densité supérieure à 99%. Enfin, leur usinage permet d'obtenir l'objet recherché. Cette étape est la plus délicate car une zircone entièrement frittée est extrêmement difficile à fraiser. La dureté de ce matériau entraîne des coûts très importants pour les laboratoires en termes de fraises usées, rendant cette méthode peu attractive aux yeux des prothésistes.

2°) Usinage à partir de zircone pré-frittée

La deuxième méthode de fabrication suppose l'élaboration de zircone pré-frittée. Celle-ci est obtenue grâce à une première cuisson de la zircone lui conférant une consistance «craie», ce qui la rend facilement usinable. Ce procédé permet de réaliser les pièces prothétiques.

Il comporte cependant deux contraintes importantes:

- la première est la prise en compte du retrait du matériau. En effet, lors du frittage définitif, les grains de zircone se rapprochent les uns des autres, ce qui entraîne une perte de volume

qu'il faudra anticiper. Cette perte d'environ 20% est compensée lors de la conception durant laquelle le prothésiste construira les restaurations avec le pourcentage exact fourni par le fabricant. Le retrait a lieu à partir de 1000°C et la cuisson durera entre 2 et 5 heures pour arriver à une densité de 99% de la densité théorique de la zircone qui est de 6,51 g/cm³; ensuite a lieu le frittage définitif;

- la deuxième contrainte se trouve dans les cas de restauration de longue portée qui comportent un risque de déformation lors du frittage définitif.

3°) Injection

Une troisième méthode, beaucoup moins répandue, se développe actuellement. Elle nécessite la fabrication préalable de moules qui peuvent supporter une haute pression ainsi que des températures élevées.

La zircone y est injectée sous pression dans une atmosphère particulière. Durant tout le frittage, la pression est maintenue pour obtenir le matériau le plus dense possible.

Suite au démoulage, il faut également passer par une étape de polissage,.

Cette méthode présente une contrainte évidente. En effet, la nécessité des moules ne la rend pas intéressante pour des prothèses à l'échelle individuelle.

En revanche, en implantologie où les pièces sont toutes usinées de la même manière, cette méthode présente une alternative très prometteuse.

Après avoir évoqué les différentes méthodes de production des restaurations dentaires en zircone, il faut se pencher sur la structure cristallographique de ce matériau afin de mieux en appréhender les propriétés.

II- Structures cristallographiques

La zircone peut se présenter sous trois formes cristallographiques qui divergent en fonction de la température à laquelle elle se trouve [7]. En effet, elle change de structure durant le frittage en fonction des températures qui sont atteintes. Ces changements ont lieu également dans le sens inverse lors du refroidissement (1°). En outre, chacune de ces formes comporte des propriétés particulières qu'il est intéressant de comparer (2°).

1°) Les différentes formes [10]

a- La maille monoclinique

La première forme que peut prendre la zircone est une forme de maille monoclinique. On la trouve lorsqu'elle est à température ambiante et jusqu'à 1170°C.

b- La maille quadratique ou tétragonale

La deuxième structure cristallographique se présente sous forme de maille quadratique. On la retrouve lorsque la température s'échelonne entre 1170°C à 2370°C.

c- La maille cubique

La troisième forme cristallographique qu'il nous faut étudier est composée de mailles cubiques, que l'on retrouve entre 2370°C et 2680°C, température au-delà de laquelle la fusion se produit.

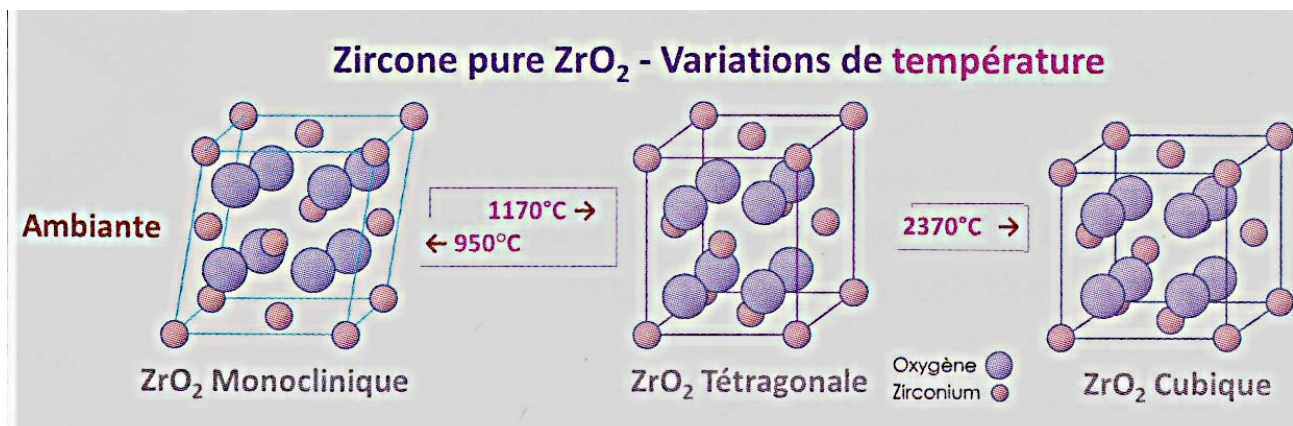


Figure 1: Différentes structures cristallographiques en fonction de la température. [11]

2°) Comparaison des propriétés mécaniques en fonction de la forme

Comme précisé plus haut, il existe trois formes cristallographiques.

Celle qui retient le plus notre attention est la quadratique car elle répond le plus à ce que l'on cherche à obtenir (a); la seconde forme, monoclinique, est également intéressante à étudier car elle peut constituer une solution partielle au problème du vieillissement (b).

En revanche, la forme cubique est néfaste car elle accélère le vieillissement (c).

a- L'intérêt de la phase quadratique stabilisée

La forme cristallographique intéressante est la forme quadratique, car elle présente les meilleurs résultats en terme de propriétés mécaniques. Or cette forme n'existe pas à l'état naturel à température ambiante. C'est pourquoi il convient d'ajouter divers oxydes afin de la stabiliser à température ambiante. Lors de l'utilisation biomédicale, elle est généralement stabilisée à 3% de mole d'oxyde d'Yttrium. Le vieillissement du matériau se fera donc lors des changements de phases.

b- Le passage de la phase quadratique à la phase monoclinique: une solution partielle pour le vieillissement

Lorsqu'une restauration est soumise à une tension importante, il y a un passage de la phase tétragonale à la phase monoclinique, qui conduit à une augmentation substantielle de volume d'environ 4,5% [12]. L'expansion de volume va permettre de colmater de petites fissures et permet de conserver la solidité du matériau [13]. Mais un excès de transformations entraînera des fissures qui se propageront et fragiliseront l'ensemble de la restauration [14].

C'est pourquoi la zircone dite «*multiphasée*» (zircone partiellement stabilisée) détient de meilleures propriétés mécaniques qu'une zircone entièrement stabilisée [15].

D'ordinaire, après le frittage, lorsque l'usinage a eu lieu sur un bloc préfritté, il y a peu de phase monoclinique. Il faut cependant prêter une attention particulière lors de l'étape du sablage de la zircone, avant le scellement des restaurations, puisqu'on augmente la quantité de phase monoclinique. Il est donc très important de bien contrôler cette étape du sablage de l'intrados par le praticien, qui, même s'il est important pour augmenter la surface d'adhésion, risque d'accélérer le

vieillissement.

Une étude a prouvé que lorsque l'usinage avait lieu après le frittage, une quantité importante de phase monoclinique apparaissait [16].

c- La zirconne sous forme cubique, une utilisation néfaste quant au vieillissement

Selon Chevalier et al [17], la zirconne 3Y-TZP (zirconne stabilisée avec 3 moles d'oxydes d'yttrium) contient une certaine quantité de zirconne cubique. Sa nocivité est due selon eux à une distribution non uniforme des ions stabilisant (l'yttrium). En effet, les grains cubiques sont enrichis en yttrium, ce qui n'est pas le cas des grains tétraonaux. Cela rend la restauration moins stable.

Ils observent qu'une température de frittage atteignant 1500°C avec un temps de frittage de 5 heures produit de gros grains cubiques préjudiciables à la résistance de la zirconne dans le vieillissement à basse température.

En résumé, la stabilité de la zirconne est due à sa phase tétraonale. La phase cubique réduit de manière importante la stabilité du matériau, alors que la phase monoclinique la renforce dans une certaine mesure, même si la zirconne devient de plus en plus faible au fur et à mesure que sa quantité augmente.

4°) L'influence des stabilisants sur la forme cristallographique

Le stabilisant utilisé pour la zirconne joue un rôle majeur lors du vieillissement puisque c'est lui qui permet de maintenir le matériau sous forme de maille quadratique.

Plusieurs types de stabilisant sont utilisés, dont l'Oxyde d'Yttrium qui est le plus répandu car il est le plus stable [18].

Tous ces stabilisants doivent être dispensés en quantité très précise puisqu'ils déterminent la stabilité de la zirconne en phase quadratique ainsi que les propriétés mécaniques du produit final. Il est possible d'employer des oxydes alcalino-terreux, de l'oxyde d'Yttrium ou encore de l'oxyde de Cérium.

Au niveau dentaire, le seul oxyde de terre auquel on puisse avoir recours est l'oxyde de magnésium. Il permet la production d'un matériau multiphasé dont la phase quadratique est précipitée dans la phase cubique. Il n'est cependant pratiquement pas utilisé.

L'oxyde d'Yttrium et l'oxyde de Cérium permettent l'obtention de polycristaux de zircon quadratique, ce qui débouche sur un matériau monphasé.

a- L'oxyde d'Yttrium

L'oxyde d'Yttrium est blanc et facilement colorable par ajout de traces d'éléments de terre rare, toutefois il vieillit au contact de l'eau.

Il n'existe pas de mécanisme de vieillissement accepté. Les connaissances actuelles sont issues de spéculations expliquant l'origine des changements de phases.

Trois théories principales existent à l'heure actuelle qu'il nous est apparu intéressant d'étudier:

- La théorie de Lange et Al [19], qui démontre que l'eau réagit avec Y_2O_3 pour former des amas riches en $Y(OH)_3$, ce qui conduit à un appauvrissement du stabilisateur, impliquant ainsi de plus en plus de transformations en phase monoclinique;
- La théorie de Yoshimura et Al [20], selon laquelle la vapeur d'eau attaque les liaisons Zr-O, conduisant à des mouvements des groupes hydroxyles qui se transforment à leur tour en O_2 , provoquant ainsi une accumulation de contraintes. Cela aboutit à une transformation en maille monoclinique;
- La théorie de Chevalier et al [21], d'après laquelle ce sont plutôt des O_2 (provenant de la dissolution de l'eau et non des groupes hydroxyles) qui s'échappent, produisant des lacunes qui créent des risques de fractures

Quelque soit le mécanisme, ce dernier démarre à la surface de l'échantillon et se dirige vers l'intérieur pour provoquer le soulèvement de la surface et des microfissures [22] occasionnant ainsi une dégradation [23]. L'eau peut ensuite pénétrer en-dessous de la surface, se propager et provoquer la transformation en phase monoclinique [24]. C'est ainsi que se forme des fissures importantes.

b- L'oxyde de Cérium

L'oxyde de Cérium a pour ambition de répondre aux difficultés posées par l'utilisation de l'oxyde d'Yttrium.

Il est nécessaire de l'utiliser en plus grande quantité que l'oxyde d'Yttrium pour obtenir la même stabilité que celui-ci, de l'ordre de 12% à 14% de moles [25].

Sa dégradation est négligeable même après 500 heures à 150°C dans la vapeur d'eau, et après 360 heures dans une eau à 80°C [26].

La zircone stabilisée au cérium a également l'avantage d'être plus plastique, c'est-à-dire qu'elle se plie avant de fracturer (ceci dans une certaine mesure bien sûr) [27].

Il faut cependant soulever un problème majeur quant à sa couleur presque brunâtre qui devient grise foncé en vieillissant [28]. Cela limite l'intérêt porté à ce type de zircone en odontologie, alors que l'un des objectifs poursuivis est l'aspect esthétique. C'est sans doute pour cette raison que ce matériau n'est pas utilisé au niveau dentaire, même si des études en ce sens sont actuellement en cours de réalisation.

III- Microstructure granulaire

1°) Facteurs influençant la taille des grains

La taille des grains est un élément primordial dans la microstructure de la zircone. En effet, tant sur le plan de la résistance mécanique que du vieillissement, ou encore sur celui de la translucidité, les études ont montré qu'une taille critique de grains peut faire perdre la majorité des intérêts cliniques qui retiennent notre attention.

La taille des grains varie en fonction de la température (a-), du mode de frittage (b-), des colorants qui y sont ajoutés (c-) ou encore de la matière première utilisée (d-).

a- La température

De nombreuses études se sont penchées sur l'influence de la température de frittage et de la méthode de frittage sur la taille de grains.

Les résultats de ces diverses études ont mis en avant le fait que la température finale du frittage,

mais également le processus de frittage en lui-même (par exemple la cuisson au micro-onde ou la cuisson dans un four classique) ont une influence sur la taille définitive des grains de zircon. Kim et al [29] ont fait une étude comparative en 2013 entre les cuissons et ont démontré qu'avec le frittage au micro-onde, la taille des grains obtenus était plus petite que celle obtenue avec les modes de frittage conventionnel. De même, ils ont prouvé que plus le frittage était long, plus les grains grossissaient, provoquant ainsi des fissures dans le matériau.

Il était permis de penser que les frittages successifs de céramique esthétique auraient pu avoir une influence néfaste sur la zircon. Mais il n'en est rien, comme le prouvent Nakamura et al [30] dans leur étude publiée en 2012.

L'expérience réalisée par Stawarczyk et al [31] en 2013 illustre parfaitement cette problématique. Leur méthode consiste à répartir des blocs de zircon préfrittés en neuf groupes afin de réaliser le frittage final à des températures allant de 1300°C à 1700°C, avec des intervalles de 50°C entre chaque groupe. La durée de la cuisson est de 120 minutes pour l'ensemble des groupes. Afin de mesurer la taille des grains, les chercheurs effectuent un polissage jusqu'à un picomètre après le frittage, avec une suspension diamantée. La topographie de surface est évaluée au microscope électronique à balayage opérant à 5 kV avec une distance de travail de 5,5-6,0 mm. Les résultats de cette étude mettent en avant le fait qu'une augmentation de la température de frittage entraîne corrélativement celle de la taille des grains. (Figure 2)

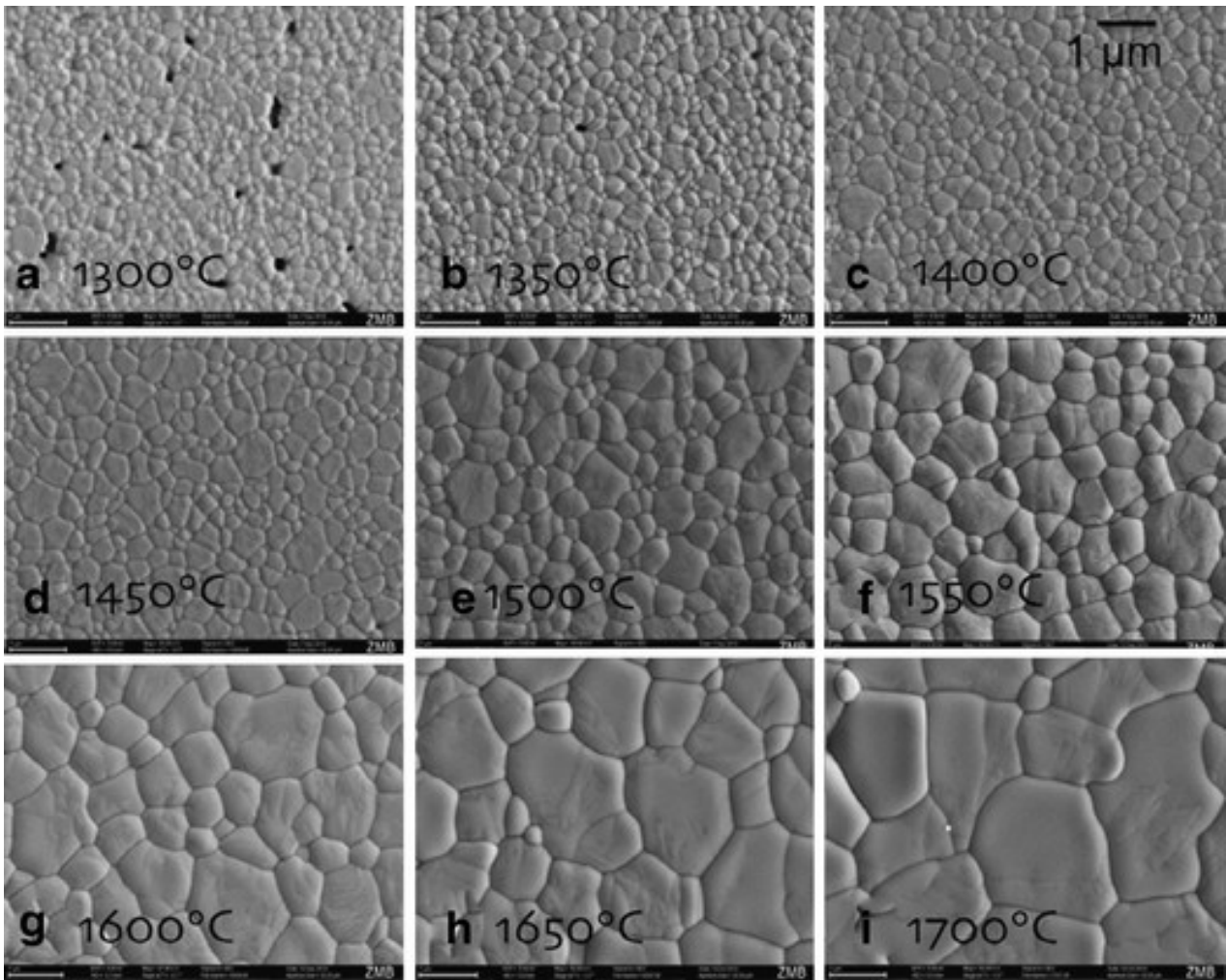


Figure 2: Images ci-dessus, prises à une même échelle de 1 micromètre, illustrant la variation de la taille des grains [31].

Image a	MEB (Frittage à 1300°C)
Image b	MEB (Frittage à 1350°C)
Image c	MEB (Frittage à 1400°C)
Image d	MEB (Frittage à 1450°C)
Image e	MEB (Frittage à 1500°C)
Image f	MEB (Frittage à 1550°C)
Image g	MEB (Frittage à 1600°C)
Image h	MEB (Frittage à 1650°C)
Image i	MEB (Frittage à 1700°C)

A partir de 1600°C, un nombre croissant de fissures peut être observé, qui est dû à la seule augmentation de la température lors du frittage. (Figure 3)

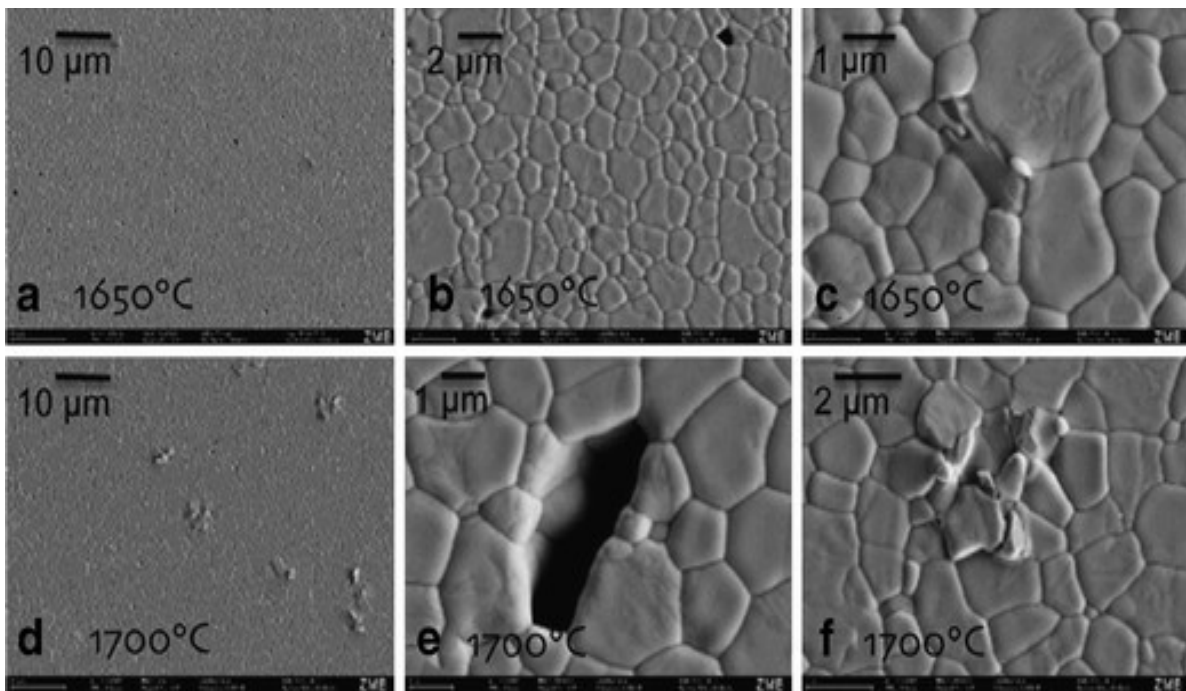


Figure 3: Présence de fissures lors de frittages à hautes températures [31]

Image a	MEB (Frittage à 1650°C à une échelle de 10 microns)
Image b	MEB (Frittage à 1650°C à une échelle de 2 microns)
Image c	MEB (Frittage à 1650°C à une échelle de 1 microns)
Image d	MEB (Frittage à 1700°C à une échelle de 10 microns)
Image e	MEB (Frittage à 1700°C à une échelle de 2 microns)
Image f	MEB (Frittage à 1700°C à une échelle de 1 microns)

Cette étude comporte deux limites, qui apparaissent importantes: d'une part, le fait qu'un seul type de zircone ait été testé; d'autre part, le fait que les tailles de grains ne soient pas précisées, bien que les chercheurs aient publié les images obtenues au MEB.

En somme, cette étude a permis de mettre en avant une corrélation très claire entre la température de frittage et la taille des grains. Les scientifiques ont en effet démontré qu'à partir d'une certaine température de frittage, des fissures apparaissent corrélativement avec l'augmentation de la taille des grains de zircone.

L'expérience de Nakamura et al [30] est un peu différente puisqu'elle porte principalement sur l'influence des cuissons de céramique esthétique sur la zircone. Pour cela, trois types d'échantillons de base sont utilisés.

Le premier échantillon, cuit à 1425°C, donne naissance à des grains de 0,30 microns de diamètres; le deuxième échantillon, cuit à 1500°C, provoque la création de grains mesurant 0,42 microns de

diamètres; enfin, le troisième échantillon, cuit à 1575°C, produit des grains mesurant 0,63 microns de diamètres.

Cependant, aucune variation n'est à déplorer avec les frittages successifs de céramique esthétique.

La figure 4 confirme notre propos:

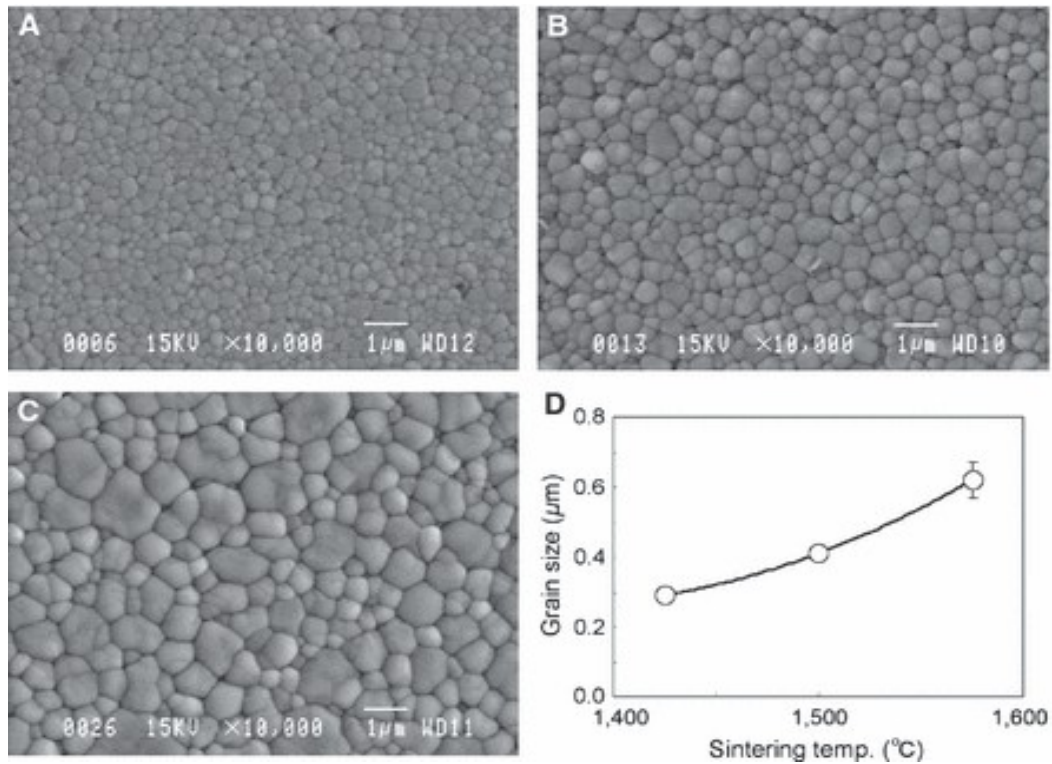


Figure 4: Variation du diamètre des grains en fonction de la température de frittage [30]

Image A MEB (cuissons à 1425°C)
Image B MEB (cuissons à 1500°C)
Image C MEB (cuissons à 1575°C)

La figure 4 démontre bien qu'à une même échelle il existe des différences significatives dans la taille des grains en fonction de la température de frittage. Les résultats de cette étude sont donc les mêmes que ceux obtenus avec l'étude de Stawarczyk et al.

La température joue donc un rôle important sur la taille des grains. Mais cette dernière dépend également des méthodes de frittage utilisées.

b- Les méthodes de frittage

Kim et al [29] ont également fait une expérience basée sur deux marques de zircone cuites selon des

méthode de cuissons différentes.

La méthode consiste à prendre dix échantillons de zircone LAVA et dix échantillons de zircone KAVO et à les répartir en différents groupes de cuisson comme suit:

- micro-ondes pendant 20 minutes
- frittage conventionnel pendant 20 minutes
- frittage conventionnel pendant 2 heures
- frittage conventionnel pendant 10 heures
- et enfin, frittage conventionnel pendant 40 heures

Il faut noter que les différences de marques n'influent en rien sur la densité et la taille des grains. Cette dernière augmente de manière croissante selon cet ordre: cuisson au micro-ondes et frittages conventionnels, comme le montre la figure 5.

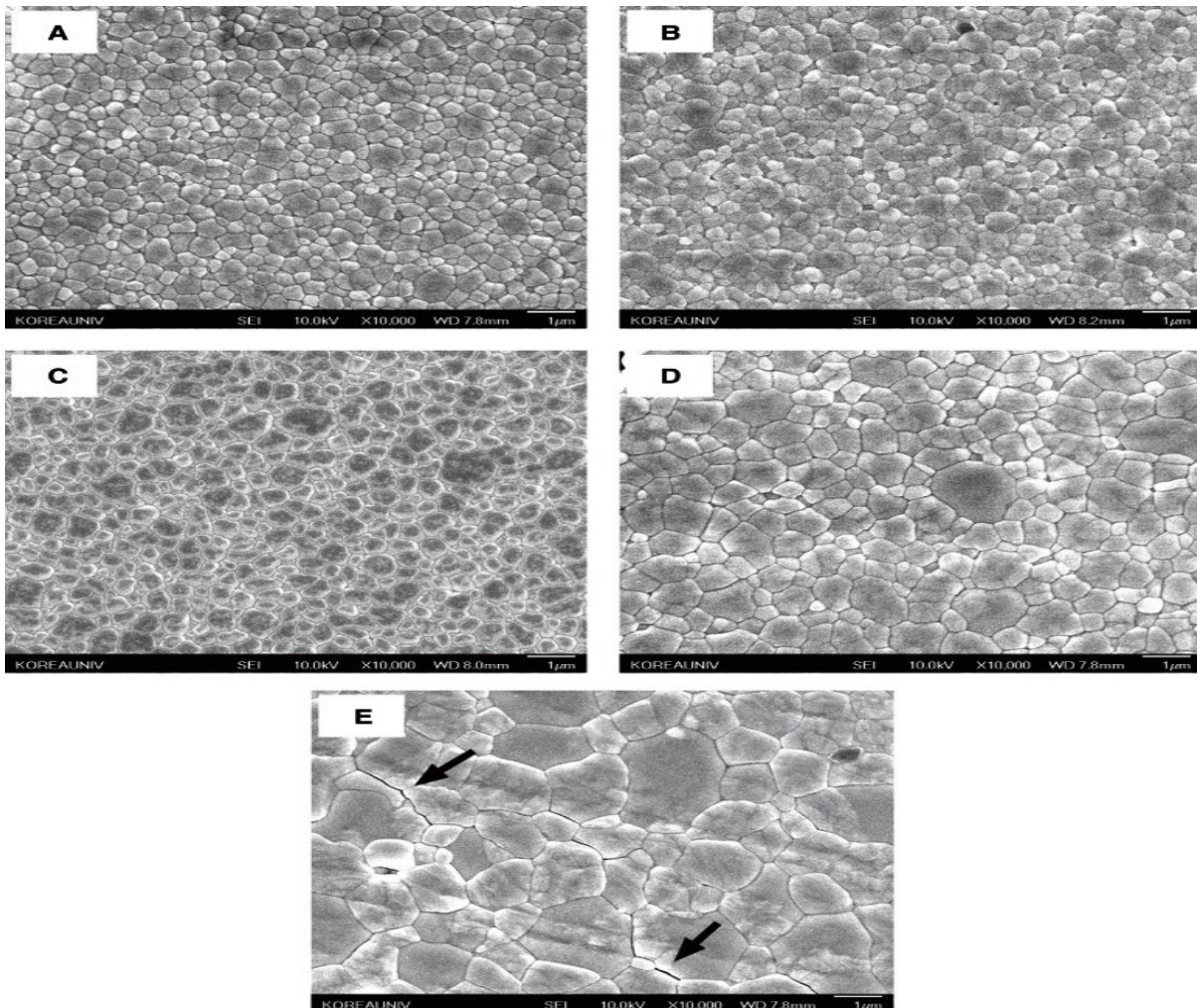


Figure 5: Diamètres des grains en fonction du mode et du temps de frittage sur de la zircone LAVA [29]

Image A	<i>MEB (frittage au micro onde durant 20 min)</i>
Image B	<i>MEB (frittage conventionnel durant 20 min)</i>
Image C	<i>MEB (frittage conventionnel durant 2 h)</i>
Image D	<i>MEB (frittage conventionnel durant 10h)</i>
Image E	<i>MEB (frittage conventionnel durant 40h)</i>

Ces images traduisent bien l'augmentation de la taille des grains, avec même une apparition de grains de très grosse taille.

Dans toutes les conditions on était proche de la densité maximale.

L'utilisation de colorants est le troisième facteur influant sur la taille des grains.

c- L'utilisation de colorants

Concernant l'apport de colorants dans la composition des zircons, il s'agissait de savoir s'ils pouvaient avoir des conséquences sur le processus de cristallisation. Il semble qu'ils n'exercent aucune influence et ne modifient pas la taille moyenne des grains.

Dans le but d'obtenir de meilleurs résultats esthétiques (la couleur de base de la zircone stabilisée à l'yttrium étant blanc opaque) avec une couleur similaire à la dentine, deux approches sont envisageables [32]:

-soit l'apport d'oxydes métallique mélangés avec la poudre de zircone avant le frittage: le résultat dans ce cas donne des nuances de couleurs qui s'apparentent à la dent humaine;

-soit l'infiltration dans les restaurations usinées au stade préfritté avec des solutions de chlorure de métaux des terres rares qui produit des noyaux avec des couleurs différentes: dans ce cas, la concentration de la solution affecte les nuances de la coloration contrairement au temps d'immersion.

Une étude publiée par Shah et Al [33] en 2008 porte sur l'effet de la coloration avec différents oxydes métalliques sur la microstructure.

Du chlorure de cérium à une concentration de 99,5% et de l'acétate de cérium à une concentration de 99,9% sont dissous dans de l'eau distillée, permettant d'obtenir des solutions avec des

concentrations de 1%, 5% et 10% en poids.

Du chlorure de bismuth à une concentration de 99,9% dilué dans de l'acétone est également utilisé (puisque'il a une mauvaise solubilité dans l'eau), afin d'obtenir également des concentrations de 1%, de 5% et de 10% en poids.

Certains échantillons sont immergés dans la première solution, tandis que d'autres sont immergés dans la seconde solution. Dans les deux cas, l'immersion est de 30 minutes sous agitation constante et dans un récipient fermé pour éviter l'évaporation.

Les échantillons sont frittés à 800°C pendant une heure, puis à 1350°C pendant 2 heures. Ils subissent ensuite une attaque thermique afin de mettre en valeur les joints de grains au microscope électronique à balayage.

Des échantillons contrôles sont immergés dans de l'eau distillée pendant une demi-heure également, et subissent eux aussi une attaque thermique.

Au niveau de la microstructure, la taille des grains augmente lorsqu'il y a un ajout de colorants. Cependant, le seul groupe pour lequel cette augmentation est significative est celui du cérium infiltré.

La figure 6 ci-dessous illustre notre propos.

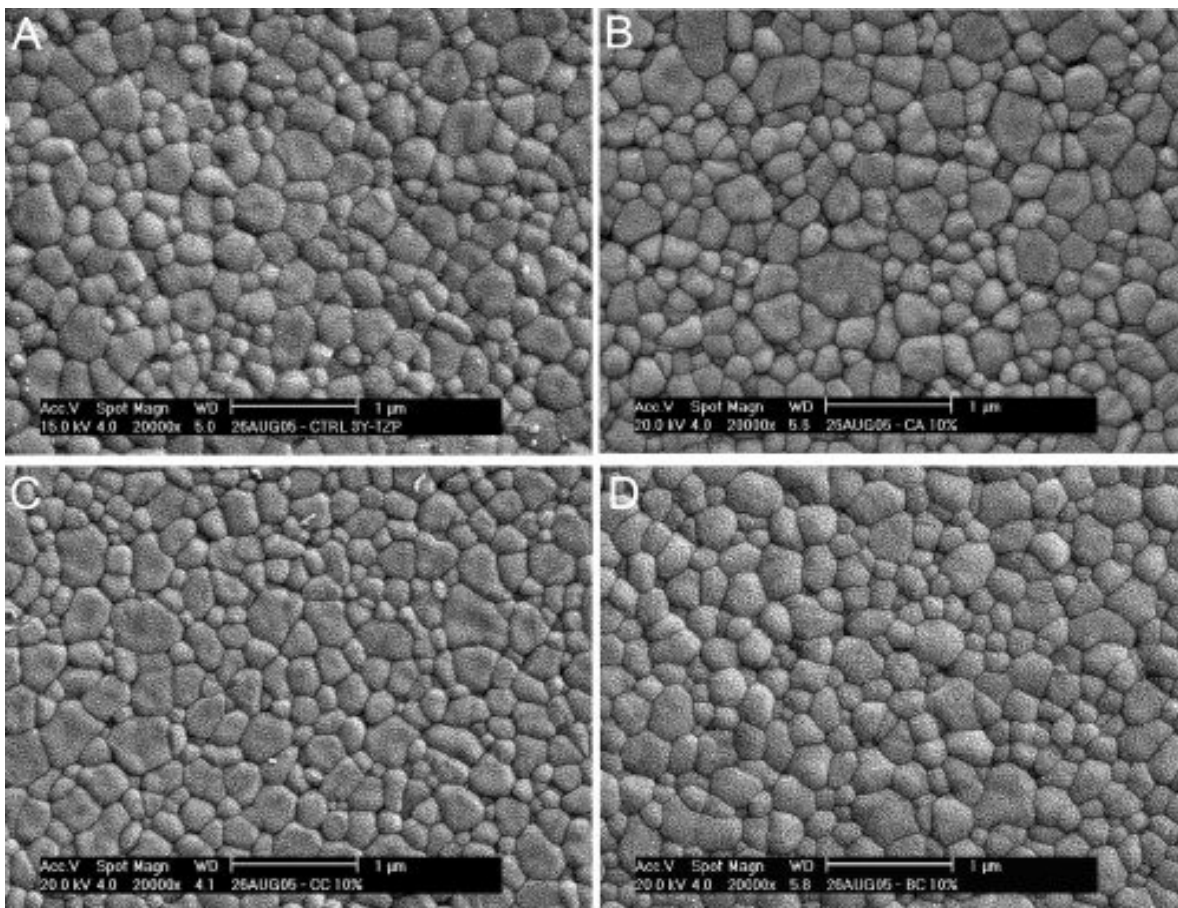


Figure 6: Variation de la taille des grains en fonction d'apport de colorant [33]

- Image A *MEB du groupe contrôle*
- Image B *MEB du groupe avec l'acétate de cérium*
- Image C *MEB du groupe avec le chlorure de cérium*
- Image D *MEB du groupe avec le chlorure de bismuth*

Ainsi l'oxyde de cérium augmente de manière significative la taille des grains dans les groupes de cérium infiltrés, alors qu'une augmentation légère a lieu dans les groupes de bismuth infiltré.

Quant au groupe comportant du bismuth infiltré, de nombreux petits pores répartis uniformément apparaissent, avec une quantité totale de porosité de plus de dix fois supérieure à celle du groupe témoin.

Enfin, le groupe des sels de cérium présente lui trois fois plus de porosités que le groupe contrôle.

Notons également qu'aucun changement significatif au niveau de la forme des grains ou de la géométrie de leurs joints ne s'opère lorsque la cuisson est à 1350°C et dure 2 heures, et que seule une phase tétragonale apparaît.

Le dernier facteur d'influence sur la taille des grains est la taille de la poudre utilisée.

d- La taille de la poudre initiale

Denry et al [34] ont publié en 2008 une étude relative à la corrélation entre la taille de la poudre et celle des grains.

Les scientifiques étudient deux types de zircone stabilisée avec 3% de mole d'yttrium, l'une fabriquée à partir d'une poudre comportant des grains de 40 nanomètres, et l'autre à partir d'une poudre réalisée avec des grains de 90 nanomètres.

Dans les deux cas, cinq échantillons sont frittés à 1350°C, cinq à 1400°C, cinq à 1450°C et enfin cinq sont frittés à 1500°C.

La taille des grains, après frittage, varie de 200 à 400 nanomètres de diamètre avec des températures de frittage entre 1400 °C et 1450 °C. Par contre à 1500 °C, une augmentation importante du diamètre des grains allant de 400 à 600 nanomètres apparaît avec des joints de grains distincts. Cette variation dépend également de la taille des poudres. En effet les grains sont plus petits avec la poudre à 40 nanomètres.

Les figures 7 et 8 ci-dessous aident à illustrer notre propos:

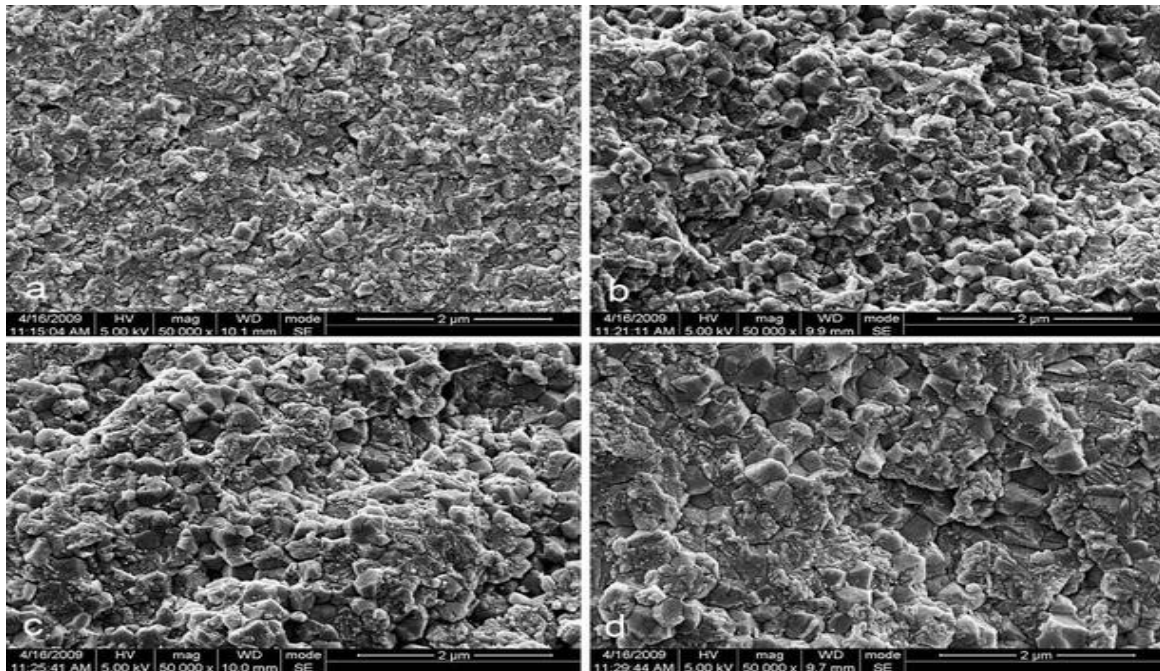


Figure 7: Micrographies des échantillons de zircone à partir de poudres de 40 nm frittées à différentes températures [34]

Image a Frittage à 1350°C
Image b Frittage à 1400°C
Image c Frittage à 1450°C

Image d

Frittage à 1500°C

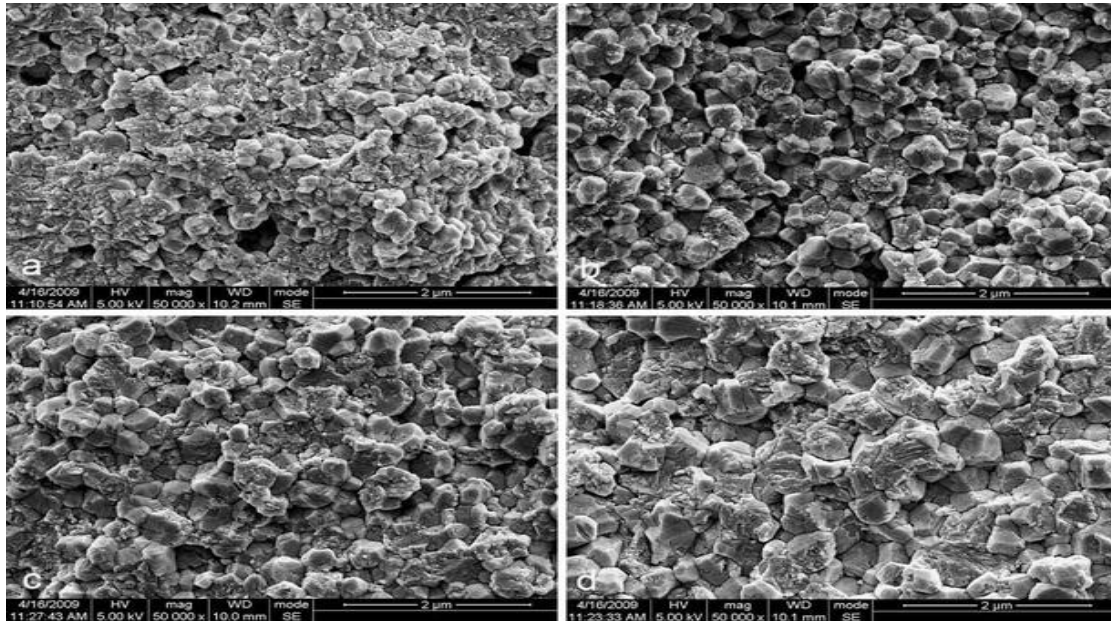


Figure 8: Micrographies des échantillons de zircone à partir de poudres 90 nm frittées à différentes températures [34]

Image a	Frittage à 1350°C
Image b	Frittage à 1400°C
Image c	Frittage à 1450°C
Image d	Frittage à 1500°C

Ainsi, à même échelle, la différence entre la taille des grains est largement visible d'un groupe à l'autre.

2°) Taille des grains et propriétés mécaniques

a- Influence sur la résistance

Les résistances à la flexion et à la compression font partie des caractéristiques de base d'un matériau. En effet, ce sont elles qui confèrent une bonne stabilité à nos restaurations.

Les forces de mastication sont de l'ordre de 500 Newton au niveau des 6, de 150 N à 200 N au niveau des incisives ou encore de 400 N au niveau des 8; c'est pourquoi il faut s'assurer que la zircone pourra résister à de telles forces.

L'étude de Stawarczyk et al [31], déjà citée plus haut, montre que c'est avec une cuisson à 1500°C

que la résistance à la flexion est maximale. En effet, ce procédé a permis d'atteindre une résistance de 1039.7 Mpa avec une cuisson finale à 1300°C. Se produit ensuite une augmentation continue jusqu'à 1379.6 Mpa de résistance pour une cuisson finale à 1500°C, puis la résistance diminue de manière continue jusqu'à 676.8 Mpa pour une cuisson à 1700°C.

Or des résultats similaires étaient observés concernant la taille des grains. Il est intéressant de mettre ces résultats en rapport pour affirmer que plus les grains sont gros, et moins la résistance à la flexion est importante.

Des résultats comparables sont obtenus dans l'étude de Nakamura et al [30]. Ils observent une baisse de la résistance à la flexion avec une température de frittage qui augmente:

*pour la cuisson à 1425°C, la résistance est de 1167 ± 144 Mpa,

*pour la cuisson à 1500°C, on a une résistance de 1152 ± 145 Mpa,

*pour la cuisson à 1575°C, cette résistance est de 1068 ± 176 Mpa.

Comme rapporté plus haut, l'augmentation de la température entraîne une augmentation de la taille des grains. Cette étude met également en avant une baisse de la résistance à la flexion corrélative à l'augmentation de la température.

Enfin, l'étude de Shah et al [33] montre que l'apport de colorants a un effet semblable. La résistance à la flexion diminue fortement par rapport au groupe contrôle pour l'acétate de cérium à 10%. Elle est un peu plus proche du groupe contrôle pour le groupe chlorure de cérium. Enfin, concernant le chlorure de bismuth à 1% aucune différence notable existe avec le groupe témoin.

b- Influence sur le vieillissement

Les études sur le vieillissement de la zircone se sont multipliées ces dernières années, après un certain nombre d'échecs sur les prothèses de hanches [35].

Il a fallu comprendre le comportement de la zircone en milieu humide afin d'expliquer les fractures observées. Ces fractures étaient souvent associées à un grand nombre de phases monocliniques. Or cette transformation, réduit les propriétés mécaniques de la zircone et, est en général due à la dégradation à basse température.

La déstabilisation de la phase tétragonale est accompagnée de la formation de micro et macro fissures, et dépend de la concentration de l'agent stabilisant et de la taille des grains de zircone.

L'exposition à l'environnement aqueux peut expliquer les vieillissements des prothèses de hanches

mais moins celle des prothèses dentaires. La zircone sert en effet généralement de chape; elle est donc protégée au niveau externe par de la céramique esthétique, et au niveau interne par une couche de ciment (bien que le ciment puisse s'hydrolyser avec le temps).

Cette difficulté du vieillissement hydrique se retrouvera surtout pour les reconstitutions «full zircone» en contact permanent avec la salive, ou encore au niveau des implants.

Une étude d' Hallmann et al [36] parue en 2011 met en évidence l'influence de la taille des grains sur le vieillissement.

Cette étude prouve que les contraintes de traction des grains de zircone entre eux sont les principales causes de vieillissement. Ces contraintes sont d'autant plus menaçantes que la taille des grains est importante.

La méthode suivie consiste à étudier des échantillons de zircone stabilisés avec 5% de mole d'oxyde d'yttrium. Ces échantillons sont frittés dans un four programmable à trois températures différentes pendant une durée de deux heures (1350°C, 1450°C, 1600°C).

Dans chaque groupe se trouve un échantillon contrôle et un échantillon subissant un vieillissement à l'autoclave à 134°C à 2 bars pendant une heure, ce qui correspond à quatre années de vieillissement.

La transformation de phase a été évaluée par l'intermédiaire de rayons X.

Aucun changement de phase n'a été détecté pour le groupe pour lequel le frittage a été réalisé à 1350°C entre le groupe contrôle et le groupe qui a subi le vieillissement.

En revanche, ce changement de phase a été observé s'agissant des autres groupes.

Le maximum de changement de phase a été détecté pour le frittage à 1600°C.

L'analyse de la taille des grains a été faite à l'aide de la microscopie électronique à balayage. Les résultats ont montré que la taille des grains augmente avec une température de cuisson plus élevée. En effet, pour un frittage à 1350°C, la dimension est d'environ 0,21 micromètres, alors qu'elle est d'environ 0,3 micromètres pour un frittage à 1450°C. Enfin, pour un frittage réalisé à 1600°C la taille des grains est de 0,72 micromètres.

Après le vieillissement des deux premiers groupes, aucune augmentation de volume des grains de zircone n'est observée, contrairement au groupe fritté à 1600°C. Dans ce dernier groupe, la formation de fissures dues à l'augmentation de volume des grains de zircone apparaît, tout en soulignant qu'aucune perte n'a été subie au niveau de la concentration d'yttrium.

La figure 9 ci-dessous met en lumière notre propos:

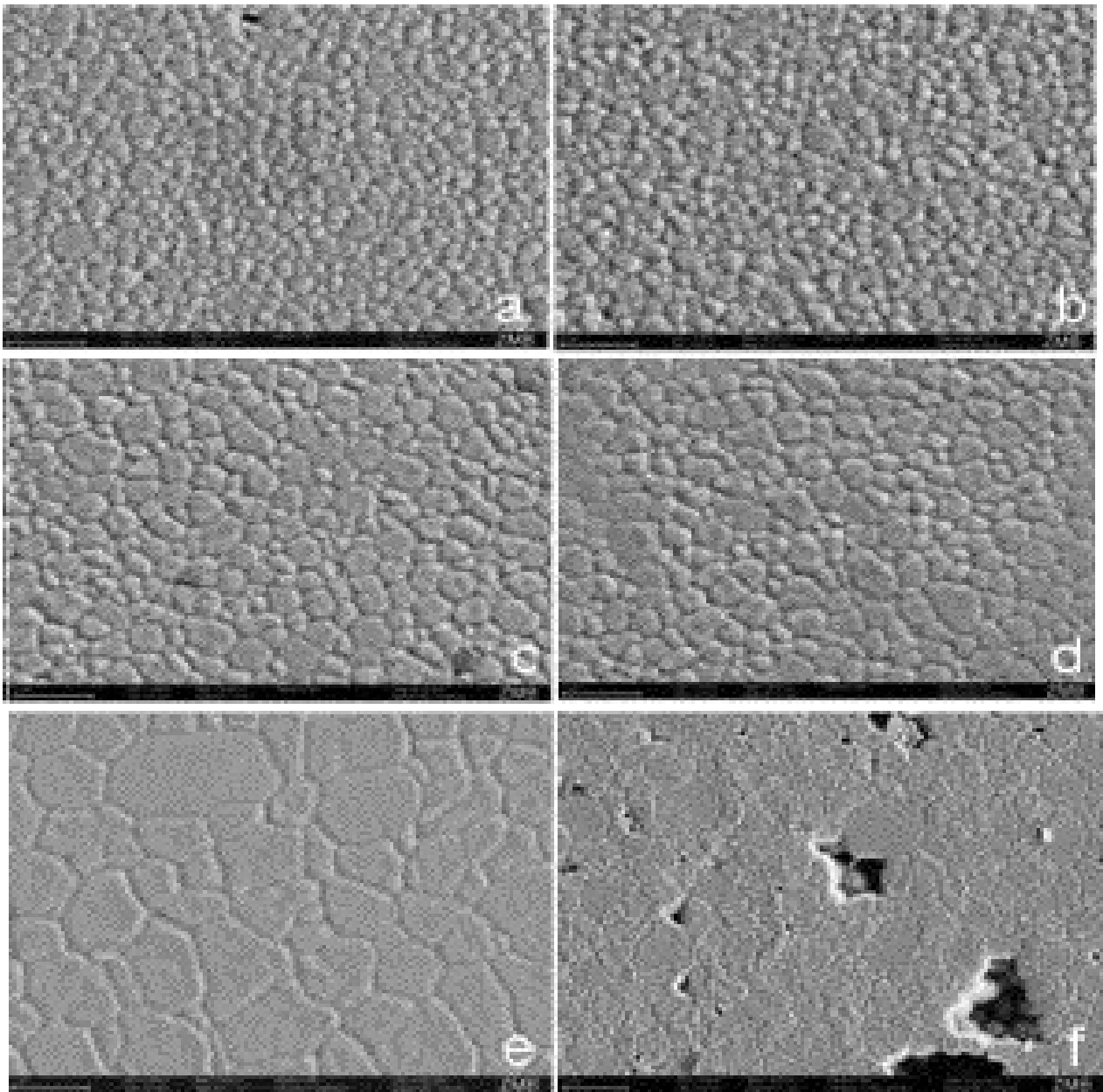


Figure 9: Comparaison d'échantillon avant et après vieillissement [36]

Image a	MEB (frittage à 1350°C)
Image b	MEB (frittage à 1350°C et après vieillissement)
Image c	MEB (frittage à 1450°C)
Image d	MEB (frittage à 1450°C et après vieillissement)
Image e	MEB (frittage à 1600°C)
Image f	MEB (frittage à 1600°C et après vieillissement)

En somme, concernant le groupe fritté à 1350°C, aucune transformation de phase n'est à déplorer, et ce même après le vieillissement. Le maximum de changement a lieu pour le groupe fritté à 1600°C, ce qui peut s'expliquer par l'augmentation des contraintes de tractions dûe à l'augmentation de la taille des grains à cause du changement de phase. Il en découle une taille critique des grains de zircon à 0,3 micromètres, taille au-delà de laquelle s'opère une transformation de la phase

quadratique à la phase monoclinique avec une augmentation de volume et la formation de fissures. Les études de Stawarczyk et al et de Nakamura et al ont donc démontré qu'à partir d'une certaine taille de grains, la zirconne perd la majorité des propriétés qui nous intéressent. Il faut donc veiller à ne pas dépasser cette taille critique.

c- La taille critique

Selon d'autres études, la taille critique serait de 1 micromètre, taille en-dessous de laquelle il y aurait une faible transformation de phase quadratique en phase monoclinique [37].

En effet, au-delà de cette taille une proportion trop importante de transformations spontanées de la phase quadratique vers la phase monoclinique sera observée, accompagnée donc de l'apparition de nombreuses fissures.

Mais lorsque la taille est inférieure à 0,2 micromètres, la transformation est impossible, ce qui empêche le mécanisme d'auto-réparation qui utilise le changement de phase pour combler les fissures. Cela entraînerait ainsi une réduction de la résistance à la ténacité [38].

Il est connu par ailleurs qu'une diminution de la taille des grains provoque une stabilisation de la phase quadratique, ce qui induit un vieillissement ralenti du matériau. En effet, sous la taille critique le vieillissement est inhibé. Cependant, la taille de la poudre n'est pas équivalente à la taille des grains dans le cristal, puisque les cristaux, limités par les autres cristaux, ne peuvent plus se dilater comme avant. Ceci implique des contraintes qui se concentrent sur les défauts. Or plus les grains sont petits, plus le nombre de joints est important, augmentant ainsi le nombre de zones de contraintes et donc le nombre de transformations de la phase quadratique en phase monoclinique.

Afin d'éviter cette complication, il est nécessaire d'obtenir la densité la plus importante, ce qui permettra de diminuer la force des contraintes.

Une taille critique des grains a finalement été identifiée à hauteur de 0,3 microns (la norme ISO sur les implants en zirconne [39] indique la taille de 0,4 microns), taille au-delà de laquelle la résistance tout comme la translucidité seront moindres, alors même qu'on accélérera le vieillissement, ce que l'on cherche à tout prix à éviter.

La taille des grains influence également la translucidité du matériau, propriété majeure quant à l'esthétique de la zirconne.

3°) Taille des grains et propriétés optiques

L'esthétique a pris une place centrale en dentisterie, ce qui explique le développement important des restaurations dites tout céramique. La composante principale de l'aspect esthétique est la translucidité. Pourtant, il est difficile d'obtenir de la zircone translucide puisque ses noyaux sont moins translucides que d'autres céramiques vitreuses. On évolue cependant de plus en plus vers des restaurations tout en zircone. C'est ainsi que les techniques ont du évoluer afin de proposer des restaurations présentant une haute translucidité.

La translucidité se définit comme la quantité relative de la transmission de la lumière ou de la réflectance diffuse à partir d'une surface du substrat à travers un milieu trouble [40]. Elle dépend de la composition chimique et de la microstructure.

Ainsi, la nature chimique, la quantité de cristaux, la taille des particules, la porosité et la densité sont autant d'éléments permettant de déterminer la quantité de lumière qui est absorbée, réfléchi et transmise [41]. Si la taille des grains est beaucoup plus grande que la longueur d'onde de la lumière incidente, alors la quantité de dispersion de la lumière est inversement proportionnelle à la taille des grains et indépendante de la longueur d'onde de la lumière incidente [42]. En outre, un contenu cristallin multiple peut permettre de renforcer une céramique, mais va dans le même temps réduire sa translucidité en raison des indices de réfraction différents et de l'hétérogénéité des cristaux.

La zircone yttrée comporte des polycristaux avec des indices de réfraction différents de la matrice vitreuse. Or la plupart de la lumière passant à travers ces polycristaux est dispersée et réfléchi de manière diffuse, ce qui la rend plus opaque.

Le facteur le plus important pour obtenir une restauration esthétique et qui influencera la translucidité est la densité du matériau.

Certaines études ont montré que l'utilisation de microcristaux comportant une densité très importante améliorent les propriétés mécaniques et optiques de la zircone: c'est le principe des zircons translucides [42].

C'est ce que Denry et al [34].tentent de montrer en prouvant qu'une différence, même minime, dans la densité aura de grandes conséquences concernant la translucidité.

Deux types de zircone sont analysées: la première est produite à partir d'une poudre de 40

nanomètres, tandis que la seconde est réalisée à partir d'une poudre de 90 nanomètres.

Les scientifiques mesurent la translucidité à l'aide d'un spectrophotomètre à des longueurs d'ondes oscillant entre 400 et 800 nanomètres du spectre de la lumière visible. Des mesures sont prises tous les 10 nanomètres par le même opérateur, dans une pièce sombre, avec une température de travail variant de 18°C à 25°C.

Les résultats de l'étude montrent que la densité, pour les échantillons faits à partir de la poudre à 40 nanomètres, varie entre 6,01 et 6,06 g/cm³, alors que pour celle à 90 nanomètres, elle varie seulement entre 5,72 et 6,05 g/cm³.

La température de frittage produit elle aussi un effet sur la densité. En effet, cette dernière augmente jusqu'à 1450 °C pour la poudre à 40 nanomètres, puis diminue. En revanche, pour la poudre à 90 nanomètres, la densité s'accroît jusqu'à 1500°C. A température de frittage égale, on observe une densité plus importante pour la poudre à 40 nanomètres que pour celle à 90 nanomètres.

Concernant la translucidité, la transmittance varie de 15,51 % à 18,1 % pour la poudre à 40 nanomètres. En revanche, elle varie de 1,76% à 17,58 % pour la poudre à 90 nanomètres.

Pour une même température de frittage, davantage de translucidité sera obtenue avec de la poudre à 40 nanomètres qu'avec celle à 90 nanomètres. En effet, à partir de 1400 °C la poudre à 40 nanomètres atteint son niveau maximum de translucidité, alors que pour la poudre à 90 nanomètres ce maximum sera atteint seulement à partir de 1450 °C.

Enfin, s'agissant de la micro-structure, on observe des pores de formes irrégulières ainsi qu'une porosité plus importante pour la poudre à 90 nanomètres à 1350 °C que pour la poudre à 40 nanomètres. A plus forte température, la structure cristalline est davantage compacte, alors que les porosités et les défauts ont diminué.

Pour conclure, cette étude démontre que la translucidité varie en même temps que la densité. Ce phénomène s'explique par le fait que plus la densité est importante, plus les pores entre les cristaux seront réduits. Or les pores sont les principaux facteurs affectant la translucidité, leurs indices de réfraction étant de 1,00, alors que pour la zircone ils sont de 2,20. Même une petite quantité de porosité résiduelle pourrait diminuer la translucidité. Pour preuve, en augmentant de très peu une densité il est possible d'obtenir une augmentation importante de la translucidité. La température finale de frittage est donc essentielle pour atteindre la densité maximale.

Kim et al [29] se sont eux aussi intéressés à la variation de translucidité en fonction de la taille des

grains et de la densité. C'est ainsi qu'ils observent que la translucidité varie selon la taille des grains dans les deux types de zircone analysés (Lava et Kavo). Le frittage au micro-ondes présente la translucidité la plus importante, alors que celui obtenu grâce à la méthode conventionnelle, réalisé pendant 40 heures, présente la translucidité la plus basse.

Cela s'explique par le passage de la lumière dans les micropores. La diminution de la taille des grains associés à une densité proche de la densité maximale entraîne une réduction du nombre de micropores.

Les résultats présentent une corrélation entre la taille des grains et la translucidité.

Il a été montré plus tôt que le frittage au micro-onde produit des grains de plus petite taille que les frittages conventionnels, et que plus le frittage est long, plus les grains deviennent gros.

La translucidité varie de la même manière.

Le tableau suivant (figure 10) synthétise les résultats obtenus en matière de translucidité:

	Lava	KaVo
MS – 20 min	34.48 (0.24) ^{a*}	30.50 (0.37) ^b
CS – 20 min	30.32 (0.64) ^{b,c}	29.62 (0.20) ^d
CS – 2 hr	29.80 (0.32) ^{c,d}	28.61 (0.31) ^{e,f}
CS – 10 hr	28.86 (0.16) ^e	28.39 (0.43) ^{f,g}
CS – 40 hr	28.39 (0.19) ^{f,g}	28.09 (0.37) ^g

Figure 10: Tableau comparatif de la translucidité (en %) en fonction des échantillons et mode de cuissons [29]

MS-20 min	Frittage au micro-onde
CS-20 min	Frittage conventionnel pendant 20 minutes
CS-2h	Frittage conventionnel pendant 2 heures
CS-10h	Frittage conventionnel pendant 10 heures
CS-40h	Frittage conventionnel pendant 40 heures

La densité, quant à elle, ne varie quasiment pas entre les échantillons, et se trouve proche de la densité maximale.

La translucidité est dépendante de la densité du matériau ainsi que de la taille des grains.

Il existe toutefois d'autres études démontrant que la translucidité varie aussi en fonction de la qualité des joints de grains, des pores, de la deuxième phase du composant et de la rugosité de

surface [43].

Cependant, des études récentes ont montré que la lumière passe plus dans les micropores que dans les limites de grains dans les structures polycristallines [44].

Il faut noter que lorsque la taille des grains est inférieure au micron, la diffusion de la lumière à l'intérieur des pores s'en trouve réduite de manière significative [45].

PARTIE II:
ANALYSE EN
LABORATOIRE

L'enjeu majeur de notre travail réside dans la comparaison entre les résultats décrits dans la littérature et ceux que nous avons obtenu en laboratoire.

Ce travail scientifique de caractérisation a été réalisé en partenariat avec le CRITT Matériaux à Strasbourg et en particulier avec Monsieur Mostafa NAJMI responsable du département céramique et technologie des poudres.

Dans un premier temps, nous avons bénéficié d'images réalisées également au CRITT Matériaux il y a quatre ans sur des échantillons de zircone d'entrée de gamme.

Il nous a fallu obtenir par la suite des échantillons de zircone classique, reconnus comme des matériaux de qualité, mais également des échantillons de zircone plus récente bénéficiant d'un recul clinique moins important.

La comparaison entre ces matériaux nous a permis d'embrasser une vision globale sur les différents types de zircone utilisés à l'heure actuelle.

L'étude d'un matériau est très vaste, mais le choix de l'approche est forcément soumis à des contraintes techniques ou financières.

L'étude bibliographique ayant démontré que la microstructure analysée au microscope était l'élément le plus influent sur le comportement du matériau, nous nous sommes concentrés sur une approche à base de microscope électronique à balayage (MEB). L'étude de la densité nous a semblé également judicieuse vu l'importance qu'elle a pour la translucidité.

C'est ainsi que nous avons sélectionné quatre types de zircone à analyser:

- la zircone classique Cercon
- la zircone classique Wieland
- la zircone haute translucidité Wieland
- la zircone injectée Tav Dental

I- Matériel et Méthode

1°) Zircons analysés antérieurement

Les échantillons de zircons des marques Dégos, Bio, Coridon, Pira, HTC, Nacera et SG ont été préparés selon un protocole identique.

Suite au frittage, a lieu une préparation d'une section polie par inclusion de l'échantillon dans une résine. Celle-ci est suivie d'un polissage.

Ensuite, l'échantillon est calciné à 1350°C pendant 30 minutes après son extraction de la résine. L'échantillon subit une réinclusion de l'échantillon dans une résine ainsi qu'une métallisation à l'or.

2°) Quatre types de zircone

a- La zircone classique Cercon

Notre choix se porte sur cette zircone d'une part parce qu'elle est reconnue, et d'autre part parce que c'est un matériau utilisé à la clinique dentaire de Strasbourg.

La préparation de l'échantillon est réalisée à partir d'un bloc de zircone blanc découpé au stade préfritté à l'aide de disques. L'échantillon ainsi obtenu présente des dimensions de 2,5 cm de long, de 1,5 cm de large et de 0.8 cm d'épaisseur. Il est ensuite fritté dans les mêmes conditions que les frittages habituels de la clinique dentaire, dans le même four (Cercon heat) et à la même température (1350°C).

Il est poli plusieurs fois avec des systèmes diamantés à 9 microns, puis à 3 microns, et enfin à 1 micron puis subit une dégradation thermique avec une température maximale de 1300°C pendant 2 heures. Pour finir, l'échantillon est métallisé au carbone.

b- La zircone classique Wieland

Ce choix est judicieux car cette zircone porte la même marque que la zircone haute translucidité que nous étudierons un peu plus tard. Il nous apparaît donc pertinent de comparer ces deux zircons afin de révéler leurs différences de microstructures.

L'échantillon a été produit à partir d'un bloc de zircone blanc découpé au stade préfritté à l'aide de disques. Ses dimensions sont les suivantes: 2,5 cm de long, 1,5 cm de large et 0.8 cm d'épaisseur.

L'échantillon est ensuite lui aussi fritté dans les mêmes conditions que celles utilisées lors des frittages habituels du laboratoire Flagolet, dans le même four (Programat S1 d'Ivoclar Vivadent) et à la même température (1530°C).

Plusieurs polissages sont ensuite réalisés avec des systèmes diamantés à 9 microns, puis à 3 microns, et enfin à 1 micron

L'échantillon subit ensuite une attaque thermique avec une température maximale de 1300°C

pendant 2 heures. Notre échantillon est finalement métallisé au carbone.

c- La zircone haute translucidité Wieland

Cette zircone répond exactement à notre problématique et se trouve être très prometteuse pour l'avenir puisqu'elle allie esthétique et solidité en évitant l'écaillage de la céramique de recouvrement.

La préparation de l'échantillon a été réalisée de la même manière que pour les zircons étudiés ci-dessus, et les dimensions obtenues sont identiques. Le frittage est également effectué de la même façon que pour la zircone classique Wieland (dans le four Programat S1 d'Ivoclar Vivadent à 1530°C) et le polissage est accompli avec les mêmes systèmes. L'attaque thermique est aussi subie à une température maximale de 1300°C pendant 2 heures., et notre échantillon est bien sûr pareillement métallisé au carbone.

d- La zircone injectée Tav Dental

Cette zircone retient notre attention car elle propose une nouvelle méthode de fabrication qui est appelée à se développer, d'où l'intérêt d'en savoir plus sur la qualité de ce matériau.

L'échantillon avait déjà été fritté lorsqu'il nous a été fourni par la société TAV DENTAL. Il a été découpé à la dimension nécessaire pour l'étude au microscope.

Il a subi les mêmes polissages et la même attaque thermique que les types de zircone analysés plus haut, et est également métallisé au carbone.

3°) Microscopie électronique à balayage

Rappelons que la microscopie électronique à balayage est une technique d'observation de la topographie des surfaces. Elle repose principalement sur la détection des électrons secondaires sortant de la surface sous l'impact d'un très fin faisceau d'électrons primaires balayant la surface observée. Cette technique permet d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5 nm et une grande profondeur de champ. Elle utilise également les autres interactions des électrons primaires avec l'échantillon étudié: émergence des électrons rétrodiffusés, absorption des électrons primaires, ainsi que l'émission de photons X et parfois celle de photons proches du visible. Chacune de ces interactions est souvent significative de la topographie et/ou de la

composition de la surface.

Les analyses au microscope ont été réalisées au CRITT Matériaux à l'aide d'un MIRA 3 de la marque Tescan.

Les constantes utilisées pour toutes les images obtenues sont de:

- 1.2 nm pour 30 kV concernant la résolution dans le vide
- 20 kV concernant la tension
- et enfin de 2.5 nA pour le courant dans la sonde

4°) Taille des grains

Le calcul de la taille des grains est soumis à la norme ISO 13356 de juillet 2008 [39].

Il consiste à tracer quatre lignes horizontales, quatre lignes obliques vers le haut, et quatre lignes obliques vers le bas sur chaque image. Chacune de ces lignes doit comporter au minimum vingt grains.

Il faut ensuite calculer la longueur de la ligne par rapport à l'échelle de l'image, puis compter le nombre de grains, et enfin diviser le nombre de grains par la longueur à l'échelle de l'image.

Nous obtenons ainsi la taille moyenne d'un grain pour cette ligne.

Nous répétons ce calcul pour chaque ligne avant de calculer la moyenne pour chaque image.

Nous terminons par le calcul de la moyenne de toutes les images d'un même échantillon, ce qui nous permet d'obtenir la taille moyenne des grains de zirconium pour un échantillon donné.

Il est important de noter que les échantillons analysés précédemment ne nous ont pas fourni suffisamment d'images pour obtenir des moyennes assez fiables.

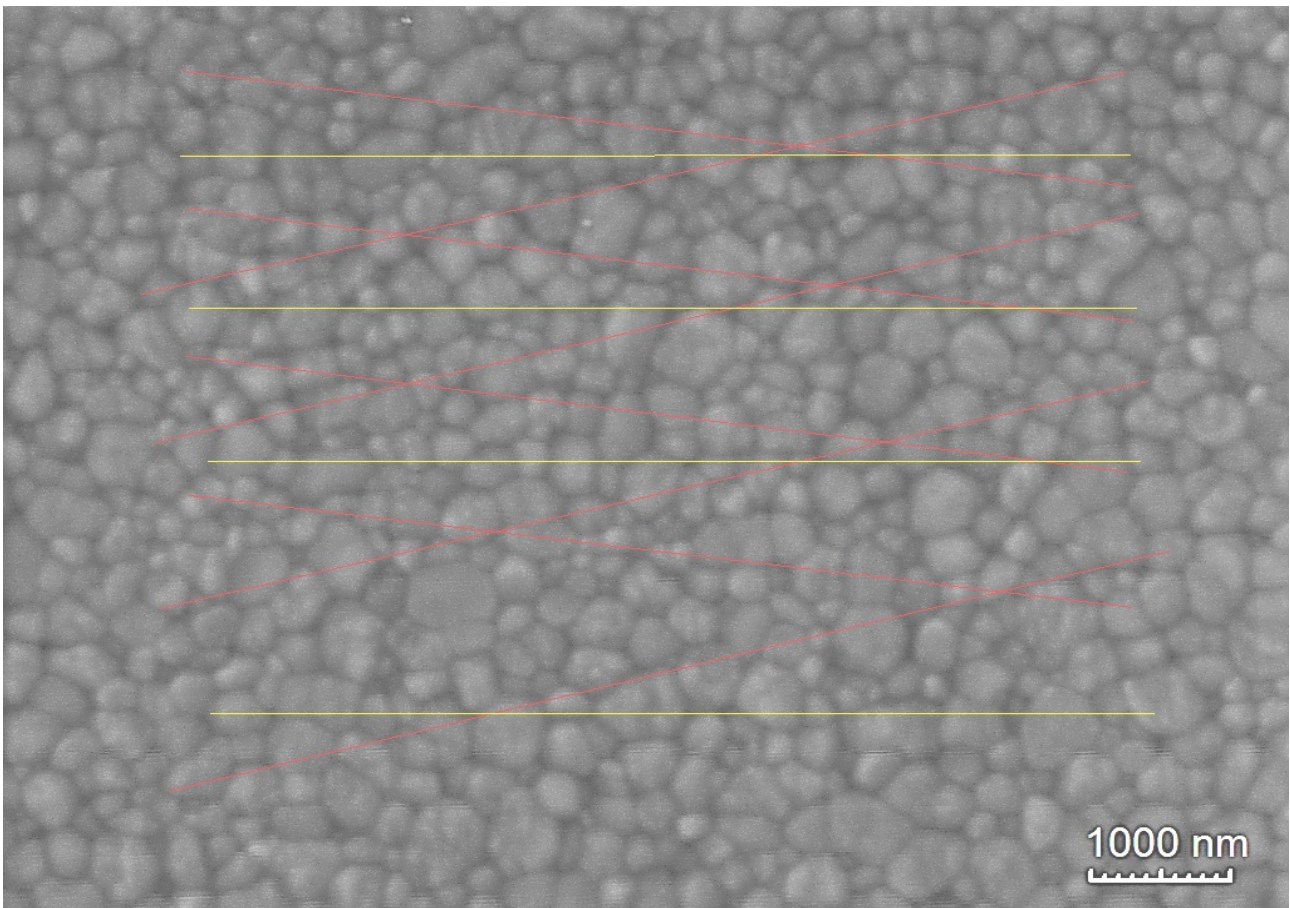


Figure 11: Calcul des diamètres des grains de zircone translucide avec un agrandissement *30000 au MEB;

Lignes jaunes	Lignes horizontales
Lignes rouges	Lignes obliques

5°) Porosité

Pour quantifier les porosités, la norme ISO 5017 [46] a été utilisée.

Il faut tout d'abord déterminer la masse de l'éprouvette sèche m_1 . Une fois l'éprouvette séchée et refroidie, la pesée est effectuée.

Le vide est ensuite fait autour de l'éprouvette afin qu'un liquide d'injection (de l'eau déminéralisée et dégazée) y soit introduit. Il pénètre ainsi dans tous les pores ouverts.

Par ailleurs, une autre pesée est effectuée pour obtenir la masse apparente de l'éprouvette immergée m_2 et afin de tenir compte de la poussée d'Archimède.

Aussitôt que l'éprouvette sort du liquide d'immersion, une nouvelle pesée a lieu qui vise à obtenir la masse de l'éprouvette imbibée m_3 .

La porosité ouverte est exprimée en pourcentage en volume par l'équation suivante:

$$[(m3 - m1) / (m3 - m2)] * 100$$

II- Observations en microscopie électronique à balayage

1°) La zircone Coridon

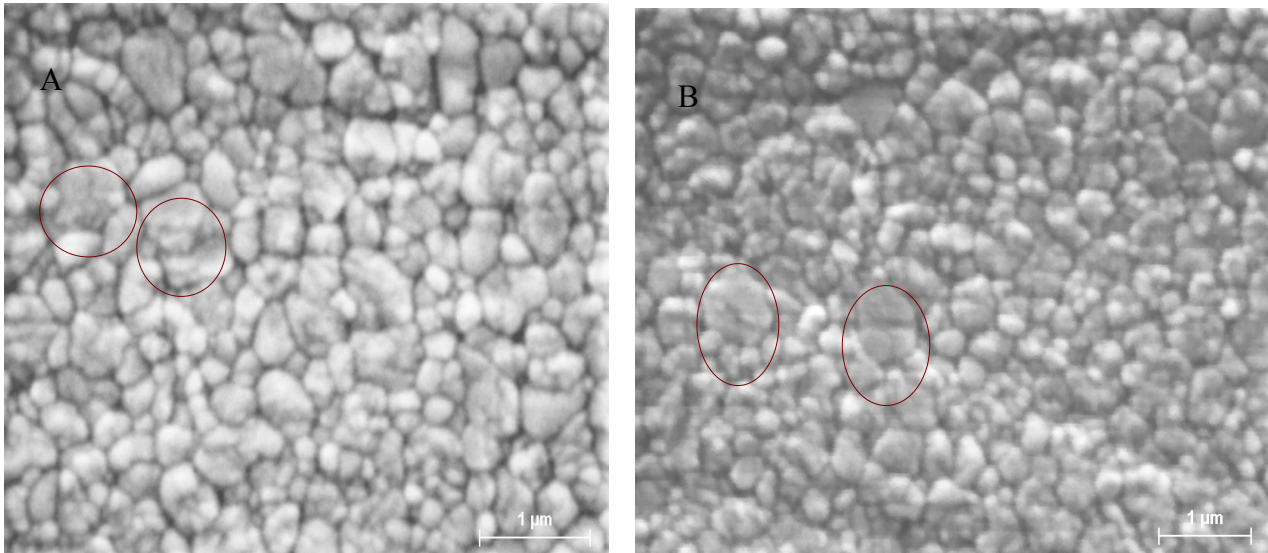


Figure 12: Vues sur MEB de différents échantillons de la zircone Coridon.

- A Image d'une zircone Coridon colorée en jaune
- B Image d'une zircone Coridon blanche

Ces images prises à partir de différents échantillons montrent une grande inhomogénéité du matériau. Nous pouvons en effet y observer des grains de taille peu régulière.

En revanche, la taille moyenne de ces grains est de 290 nm pour la zircone colorée en jaune, alors qu'elle est de 320 nm pour la zircone blanche. Selon les études, cela correspond tout à fait au standard attendu des zircons employés en odontologie. En effet, ces études prétendent que la taille critique est de 0.3 microns, tandis qu'elle est de 0.4 microns pour la norme ISO.

Il est étonnant qu'avec des grains de tailles importantes, la taille moyenne des grains corresponde aux normes en vigueur.

2°) La zircone Dégos

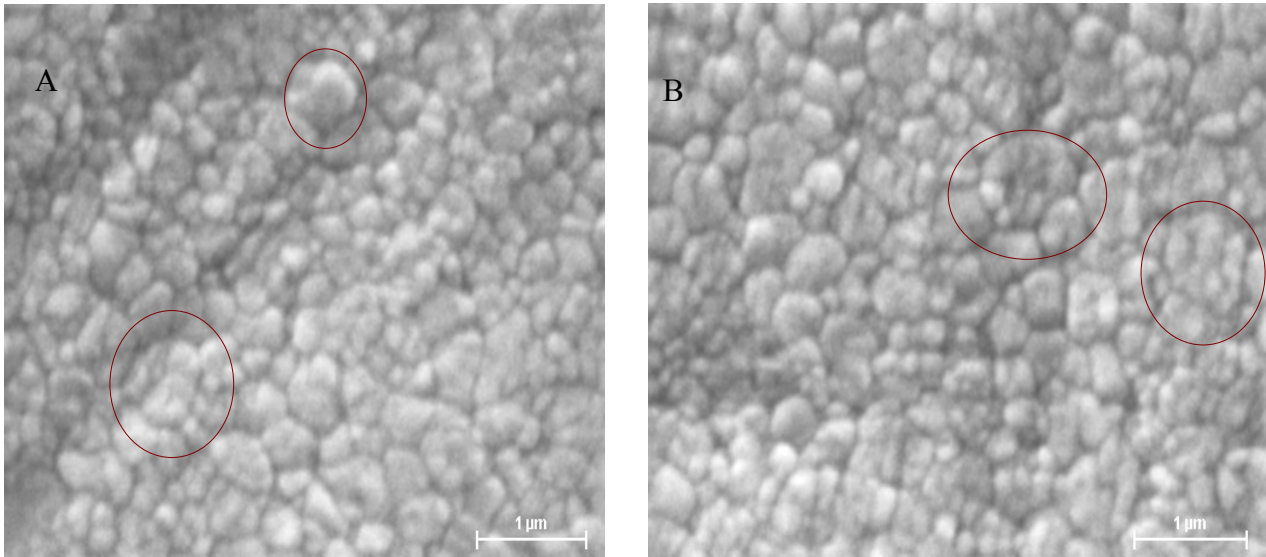


Figure 13: Vues sur MEB de différents échantillons de la zircone Dégos

- A Image d'une zircone Dégos blanche
- B Image d'une zircone Dégos colorée en jaune

Ces images réalisées à partir de différents échantillons présentent une grande inhomogénéité du matériau. Nous pouvons en effet y observer des grains de taille peu régulière.

En revanche, la taille moyenne de ces grains est de 310 nm pour la zircone colorée en jaune, alors qu'elle est de 280 nm pour la zircone blanche. Selon les études, ces tailles correspondent en tous points au standard attendu des zircons employées en odontologie. En effet, ces études affirment que la taille critique est de 0.3 microns, tandis qu'elle est de 0.4 microns pour la norme ISO.

3°) La zircone Bio

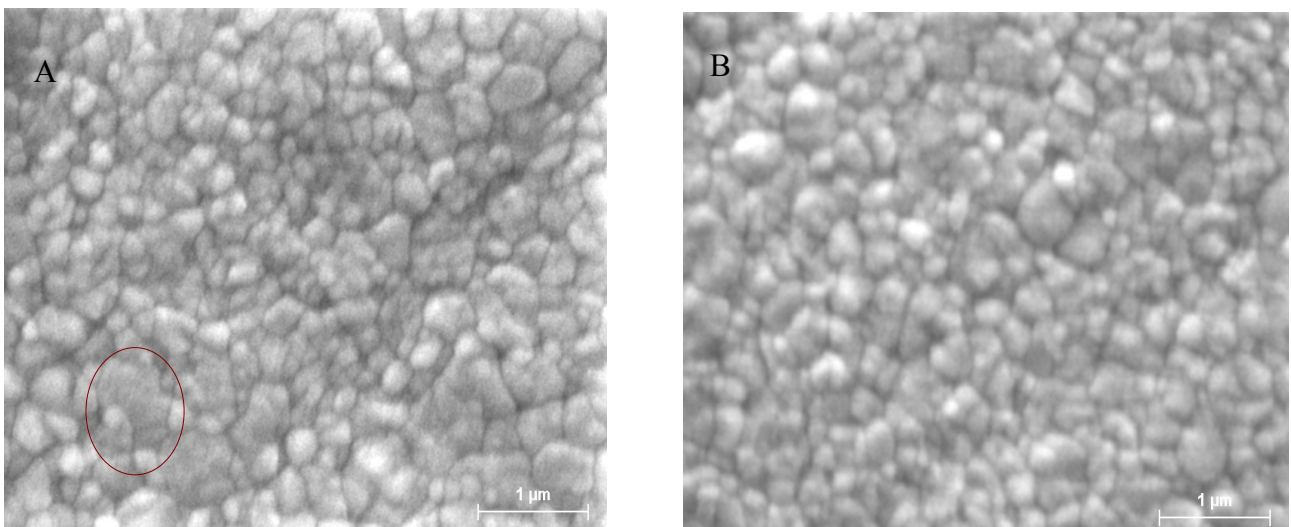


Figure 14: Vues sur MEB de différents échantillons de la zircone Bio

- A Image d'une zircone Bio blanche
- B Image d'une zircone Bio colorée en jaune

Ces images extraites de différents échantillons montrent une fois encore une grande inhomogénéité du matériau. Nous pouvons en effet y observer des grains de taille peu régulière.

En revanche, la taille moyenne de ces grains est de 290 nm pour la zircone colorée en jaune, alors que pour la zircone blanche, la taille moyenne est de 280 nm. Cela correspond parfaitement au standard attendu des zircons employés en odontologie selon les études. En effet, selon ces dernières la taille critique est de 0.3 microns, tandis qu'elle est de 0.4 microns pour la norme ISO.

4°) La zircone Nacera

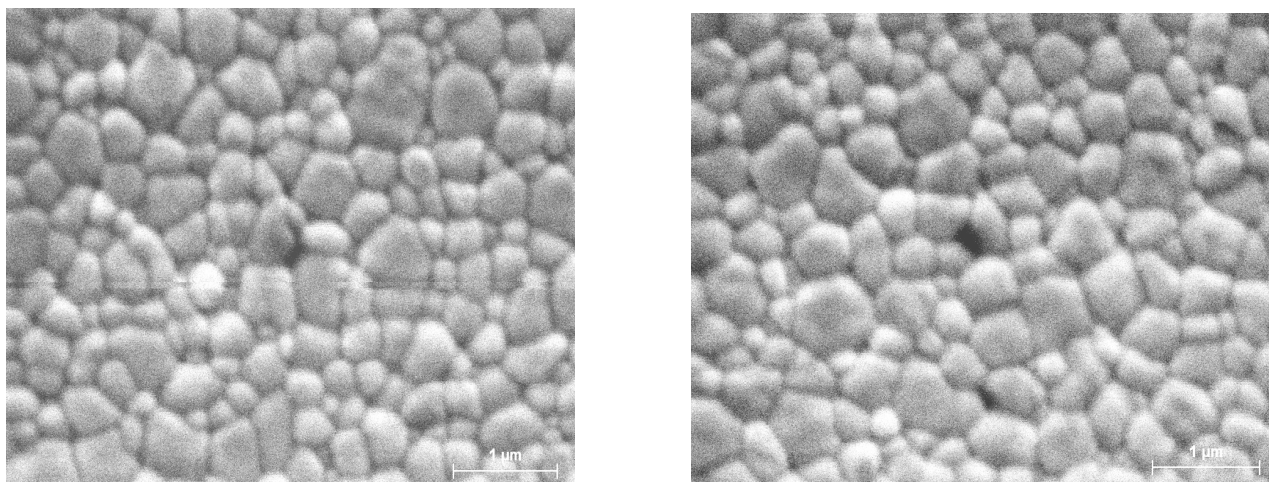


Figure 15: Vues sur MEB de différents secteurs de la zircone Bio colorée en jaune

Ces images de différents secteurs de l'échantillon montrent une homogénéité du matériau.

Nous pouvons en effet y observer des grains de taille assez régulière. Cependant, la taille moyenne de ces grains est de 330 nm, ce qui selon les études est légèrement au-dessus du standard attendu des zircons employés en odontologie. En effet, ces études prétendent que la taille critique est de 0.3 microns, tandis qu'elle est de 0.4 microns pour la norme ISO.

5°) La zircone SG

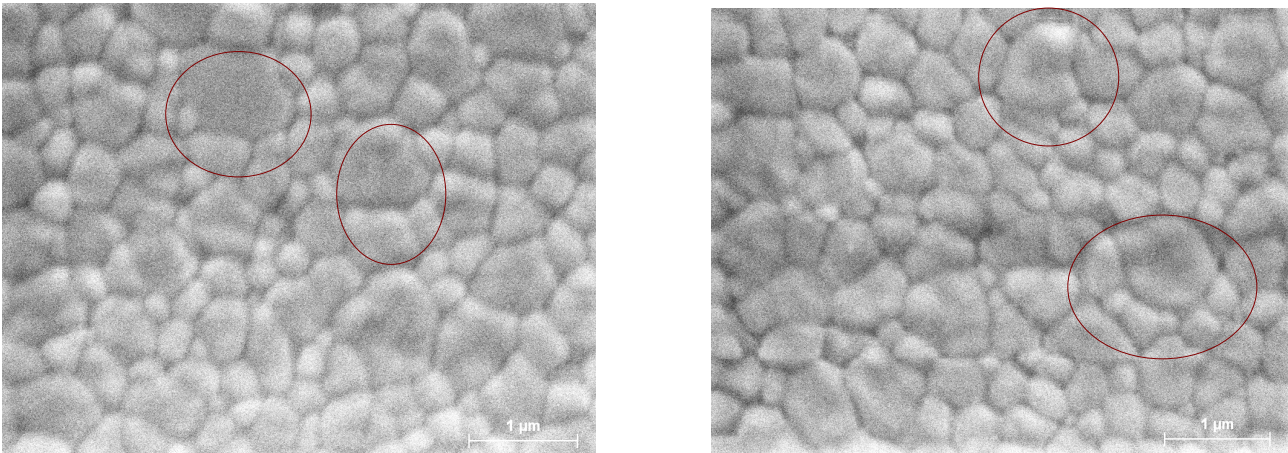


Figure 16: Vues sur MEB de différents secteurs de la zircone SG colorée en jaune

Ces images de différents secteurs de l'échantillon présentent une grande inhomogénéité du matériau. Nous pouvons en effet y observer des grains de taille peu régulière. Cependant, la taille moyenne de ces grains est de 400 nm, ce qui selon les études est supérieur au standard attendu des zircons employés en odontologie. Ces études prétendent en effet que la taille critique est de 0.3 microns, tandis qu'elle est de 0.4 microns pour la norme ISO.

6°) La zircone Pira

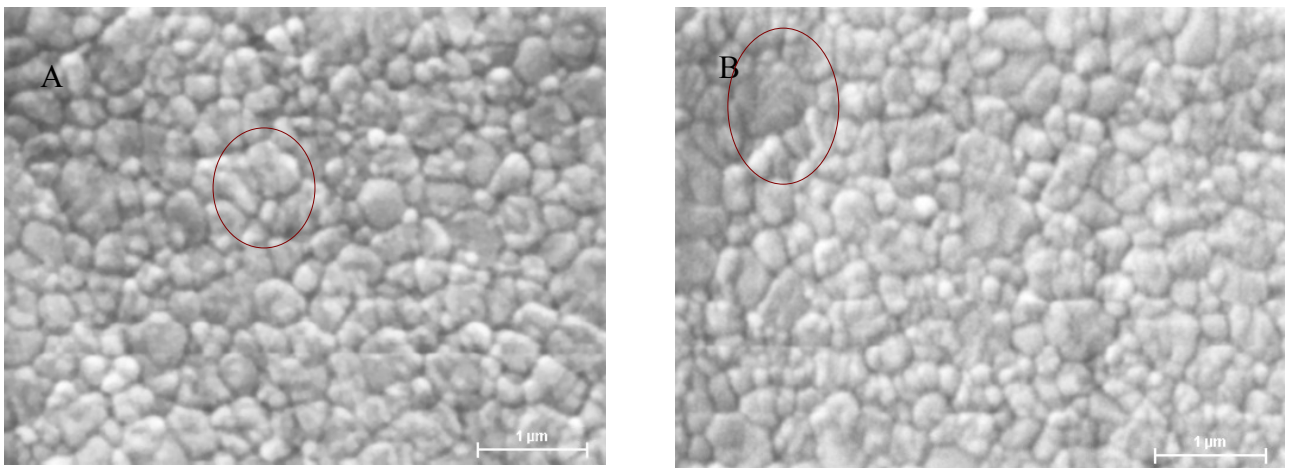


Figure 17: Vues sur MEB de différents échantillons de la zircone Pira

- A Image d'une zircone Pira blanche
- B Image d'une zircone Pira colorée en jaune

Ces images prises de différents échantillons montrent une grande inhomogénéité du matériau.

Nous pouvons en effet y observer des grains de taille peu régulière.

En revanche, la taille moyenne de ces grains est de 270 nm pour la zircone colorée en jaune, alors

qu'elle est de 360 nm pour la zircone blanche. Selon les études, cette taille est la taille standard des zircons employés en odontologie. En effet, ces études prétendent que la taille critique est de 0.3 microns, tandis qu'elle est de 0.4 microns pour la norme ISO.

7°) La zircone HTC

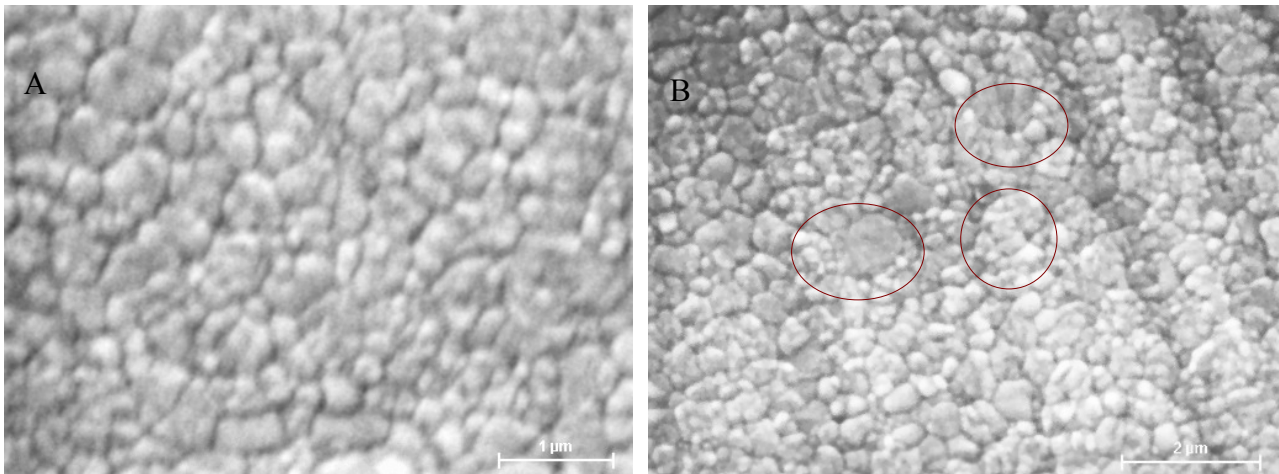


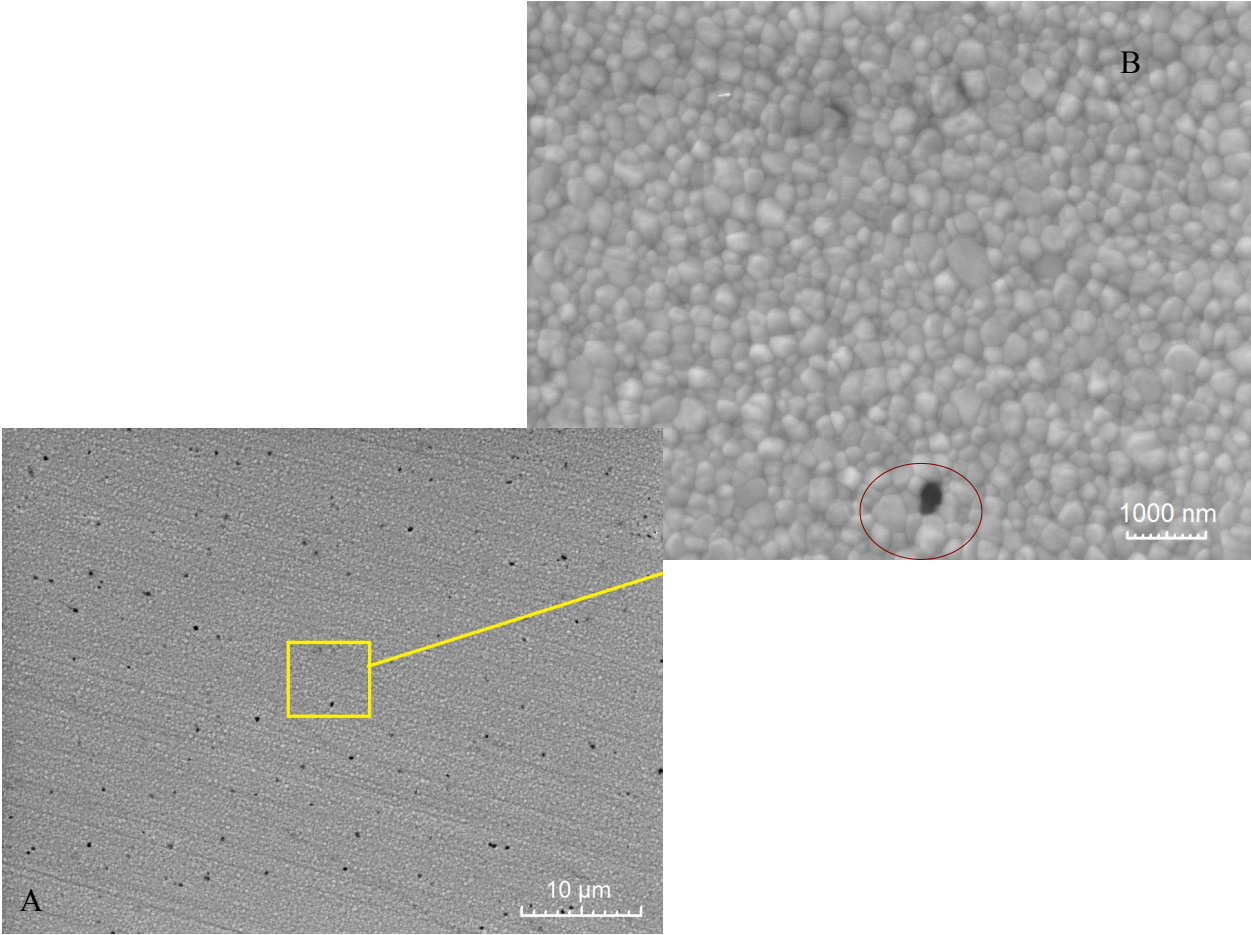
Figure 18: Vues sur MEB de différents échantillons de la zircone HTC

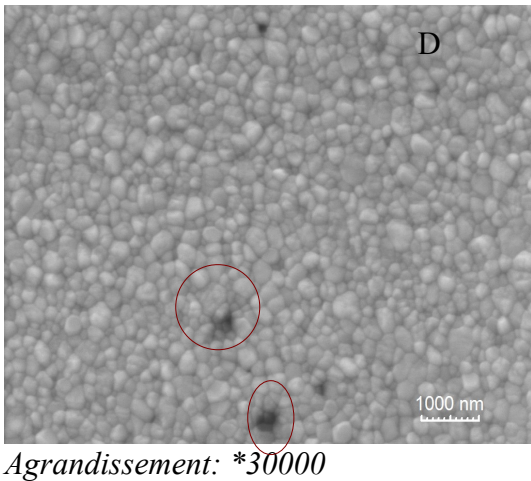
- A Image d'une zircone HTC blanche
- B Image d'une zircone HTC colorée en jaune

Une grande inhomogénéité du matériau apparaît sur ces images extraites de différents échantillons. Nous pouvons en effet y observer des grains de taille peu régulière.

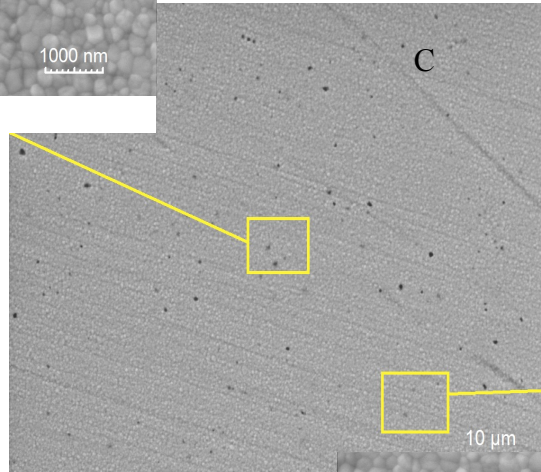
La taille moyenne de ces grains est cependant de 360 nm pour la zircone colorée en jaune, alors qu'elle est de 300 nm pour la zircone blanche. Selon les études, ces tailles sont les tailles standard des zircons employés en odontologie. En effet, ces études prétendent que la taille critique est de 0.3 microns, tandis qu'elle est de 0.4 microns pour la norme ISO.

8°) La zircone classique Cercon

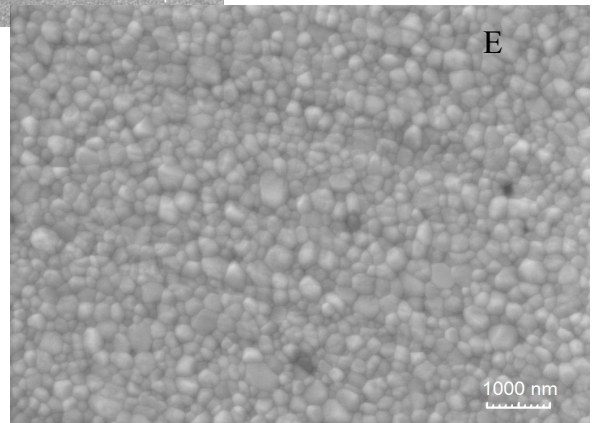




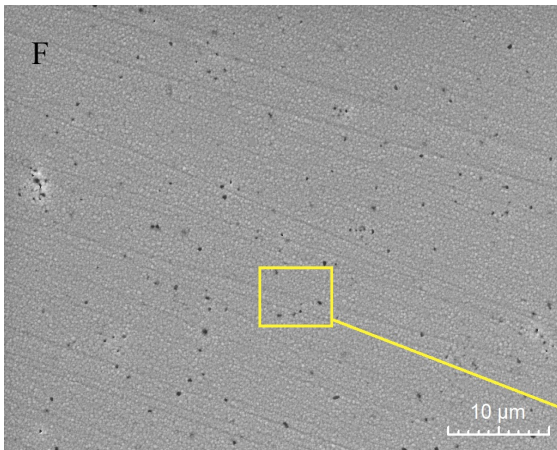
*Agrandissement: *30000*



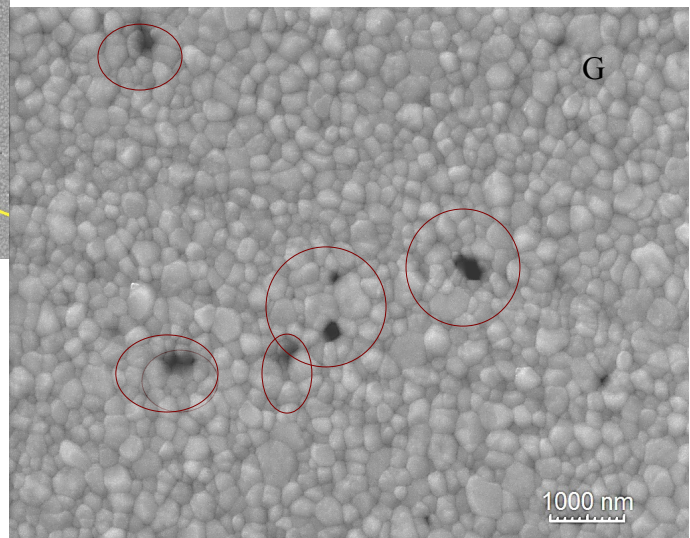
*Agrandissement: *5000*



*Agrandissement: *30000*



*Agrandissement: * 5000*



*Agrandissement: * 30000*

Figure 19: Vues (MEB) de différents secteurs de la surface de la zircone Cercon

- A Vue d'un plan large à un grossissement *5000; De nombreuses porosités apparaissent.
- B Vue d'un plus fort grossissement *30000; Les grains sont de tailles similaires.
- C Vue d'un plan large à un grossissement *5000; A nouveau de nombreuses porosités.
- D Vue d'un plus fort grossissement *30000; Des porosités font leurs apparitions.
- E Vue d'un plus fort grossissement *30000; Une fois encore les grains sont de tailles similaires.
- F Vue d'un plan large à un grossissement *5000; De nombreuses porosités apparaissent.
- G Vue d'un plus fort grossissement *30000; De nombreuses porosités font leurs apparitions.

Ces images prises à différents endroits de l'échantillon montrent une grande homogénéité du matériau.

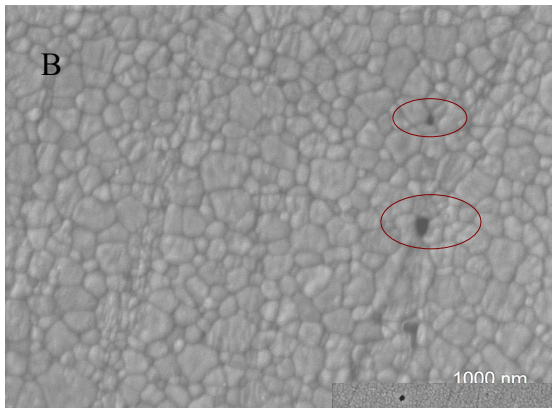
Nous pouvons en effet y observer des grains de taille à peu près régulière. En revanche, il y a une faible présence de gros grains, ce qui nous indique que très peu de changements de phases interviendront dans ce matériau.

Un nombre important de pores apparaît cependant (1,54%) qui pourrait avoir une influence négative sur le long terme étant donné les tensions qui se forment au niveau de ces joints de grains.

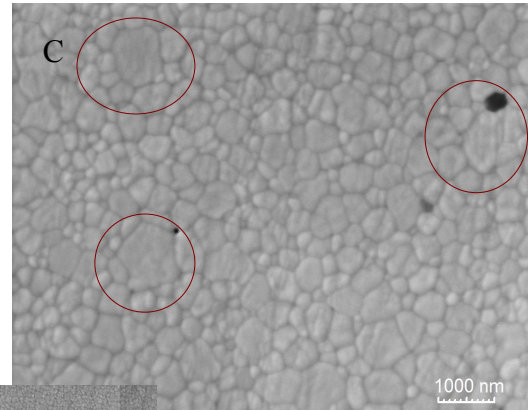
La taille moyenne de ces grains est de 230.7 nm, ce qui selon les études correspond tout à fait au standard attendu des zircons employés en odontologie. En effet, ces études prétendent que la taille critique est de 0.3 microns, tandis qu'elle est de 0.4 microns pour la norme ISO.

Notons qu'aucune impureté n'a été observée sur l'échantillon.

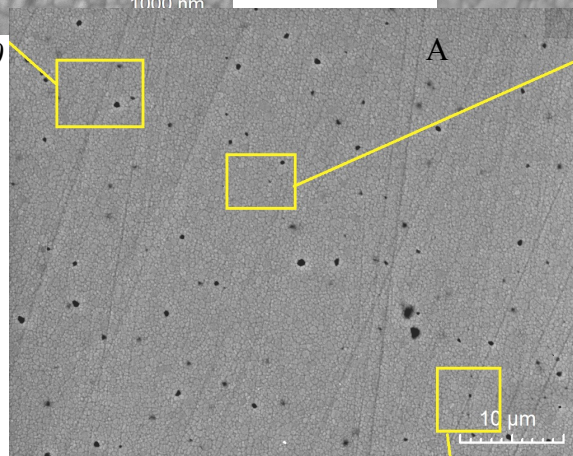
9°) La zircone classique Wieland



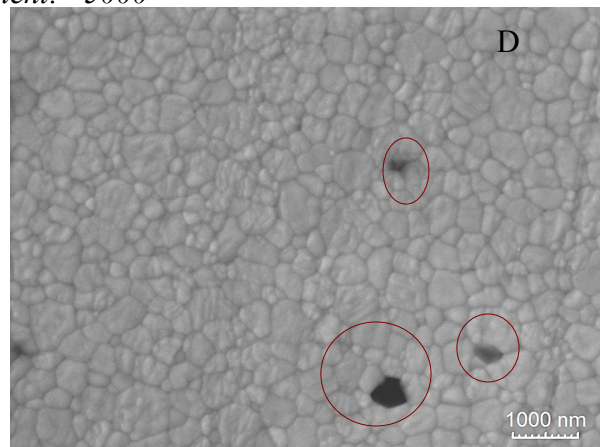
*Agrandissement: *30000*



*Agrandissement: *30000*



*Agrandissement: *5000*



*Agrandissement: * 30000*

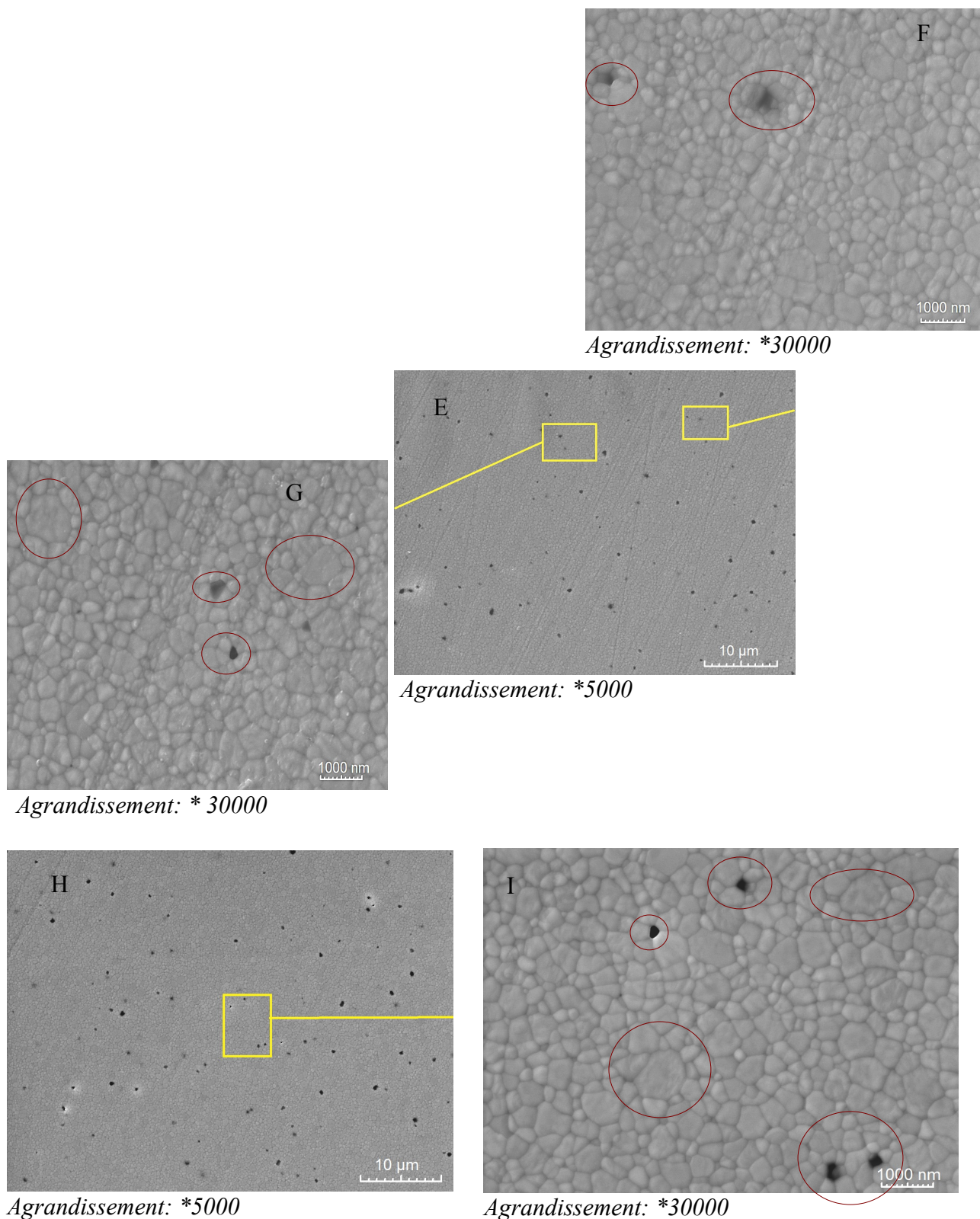


Figure 20: Vues (MEB) de différents secteurs de la surface de la zircone Wieland

- A Vue d'un plan large à un grossissement *5000; De nombreuses porosités apparaissent.
- B Vue d'un plus fort grossissement *30000; De nombreuses porosités font leurs apparitions.
- C Vue d'un plus fort grossissement *30000; De gros grains font leurs apparitions.

- D Vue d'un plus fort grossissement *30000; De nombreuses porosités font leurs apparitions.
- E Vue d'un plan large à un grossissement *5000; De nombreuses porosités apparaissent.
- F Vue d'un plus fort grossissement *30000; De nombreuses porosités ainsi que des gros grains font leurs apparitions.
- G Vue d'un plus fort grossissement *30000; De nombreuses porosités font leurs apparitions.
- H Vue d'un plan large à un grossissement *5000; De nombreuses porosités apparaissent.
- I Vue d'un plus fort grossissement *30000; De nombreuses porosités font leurs apparitions.

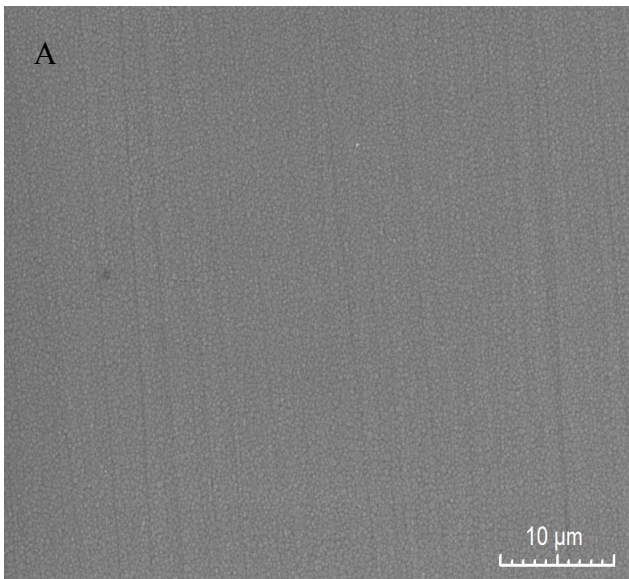
Cette zircone présente davantage d'inhomogénéité que la première dans la taille des grains. On peut en effet observer la présence de grains de taille assez importante.

La quantité de pores est assez supérieure à celle de la marque Cercon (3,85%). Cela laisse penser que les qualités optiques seront moindres.

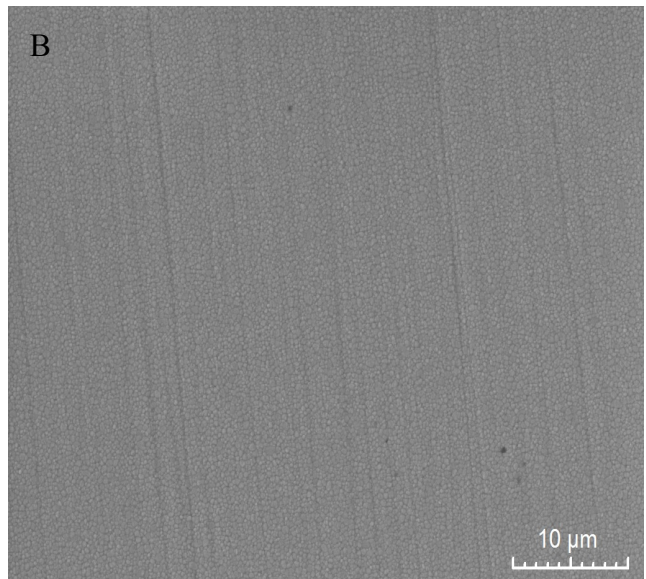
Quant à la taille moyenne des grains de zircone, elle est de 322.8 nm.

C'est légèrement supérieur à ce qui est recommandé dans la littérature mais en dessous de ce qui est indiqué dans la norme ISO. Là encore, aucune impureté n'est à signaler.

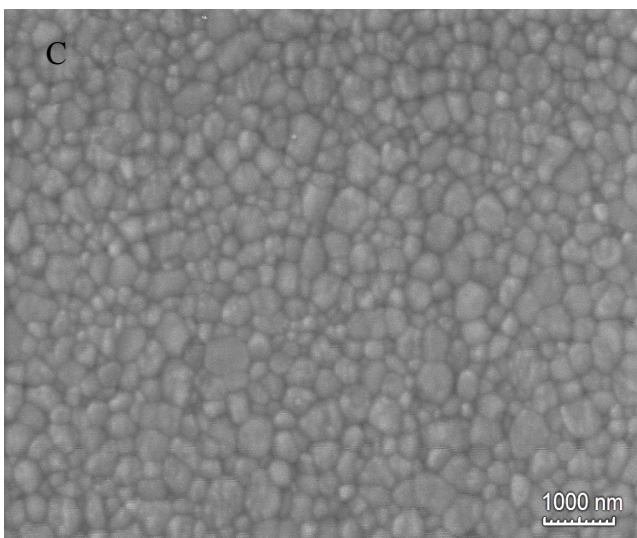
10°) La zircone haute translucidité Wieland



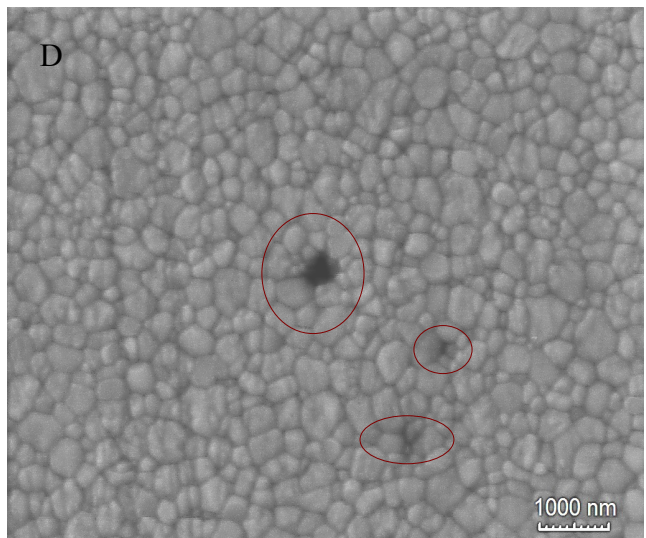
Agrandissement: *5000



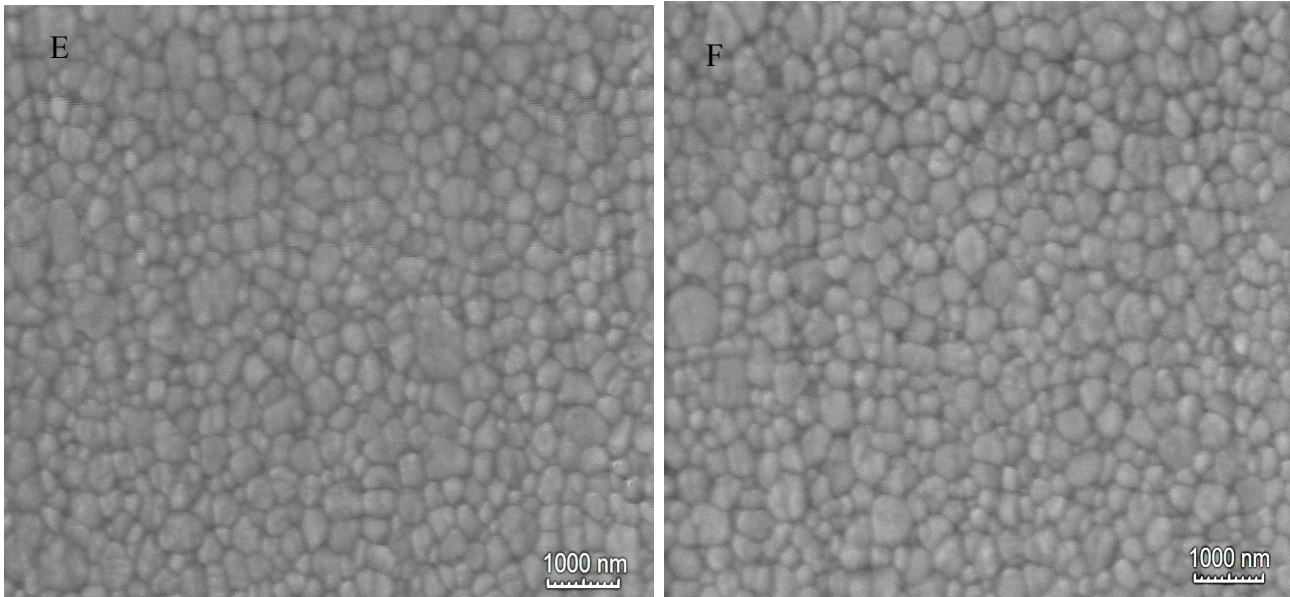
Agrandissement: *5000



Agrandissement: *30000



Agrandissement: *30000



*Agrandissement: *30000*

*Agrandissement: *30000*

Figure 21: Vues (MEB) de différents secteurs de la surface de la zircone haute transparence (Wieland)

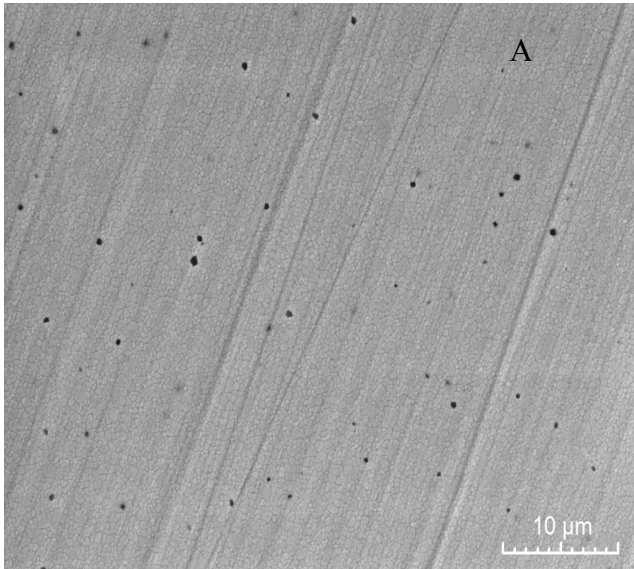
- A Vue d'un plan large à un grossissement *5000; Peu de porosités apparaissent.
- B Vue d'un plan large à un grossissement *5000; Peu de porosités apparaissent.
- C Vue d'un plus fort grossissement *30000; La taille des grains est très homogène.
- D Vue d'un plus fort grossissement *30000; Quelques porosités apparaissent.
- E Vue d'un plus fort grossissement *30000; La taille des grains est très homogène.
- F Vue d'un plus fort grossissement *30000; La taille des grains est très homogène.

La zircone translucide présente une microstructure très intéressante. La taille des grains de zircone y est très régulière, mais surtout il n'y a quasiment pas de porosité (d'après les mesures du CRITT Matériau il y en a 0%) et ceci tout le long de l'échantillon observé.

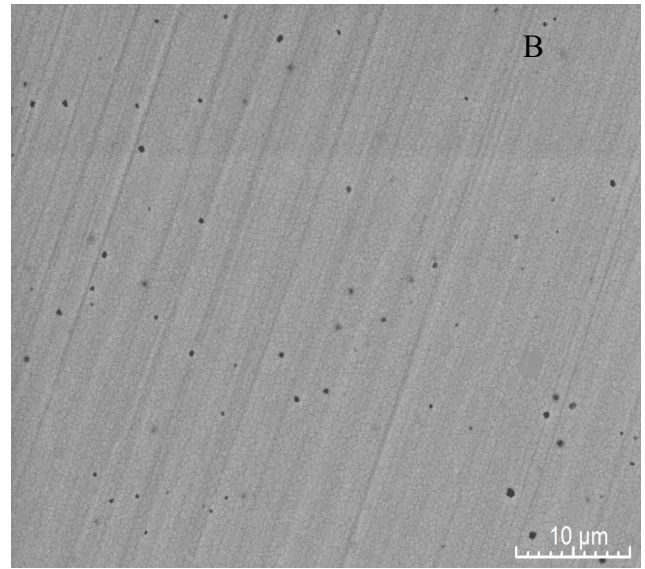
La taille moyenne des grains est de 292.8nm, ce qui est supérieur à celle établie pour la marque Cercon.

Nous pouvons donc en déduire que la transparence n'est pas seulement liée à la taille des grains mais également à la densité de ceux-ci.

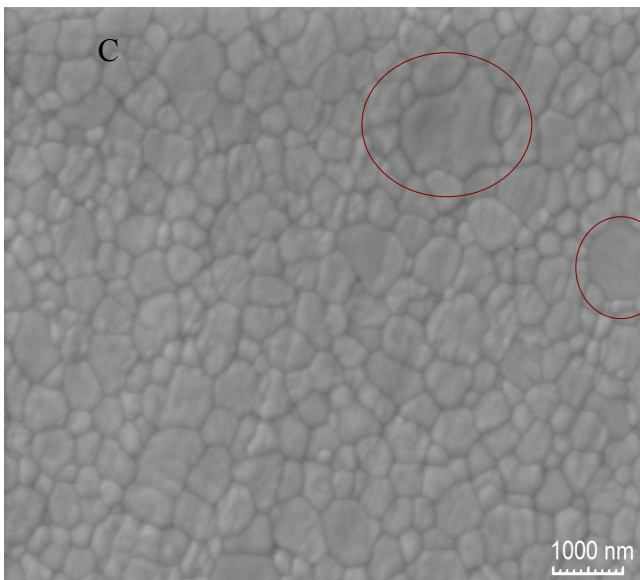
11°)La zircone injectée Tav Dental



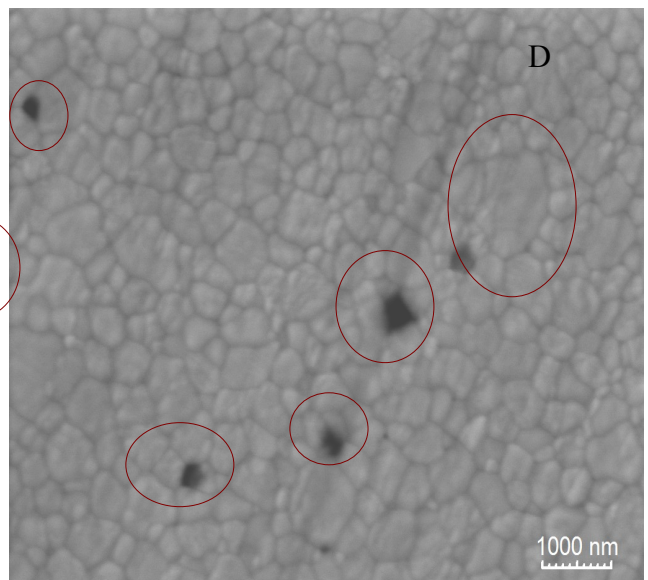
*Agrandissement: *5000*



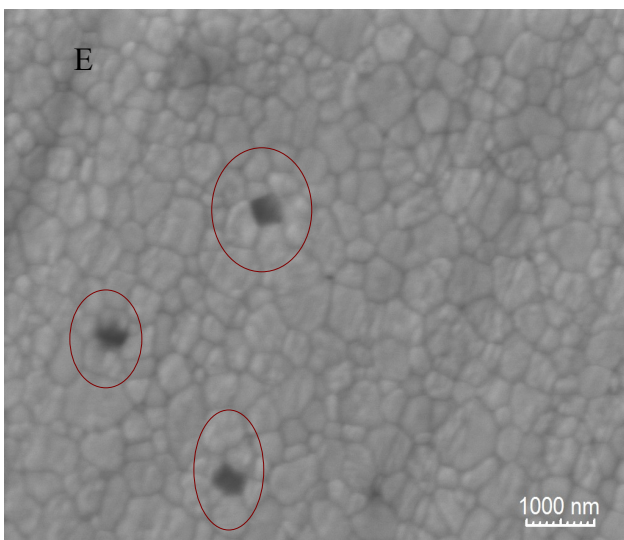
*Agrandissement: *5000*



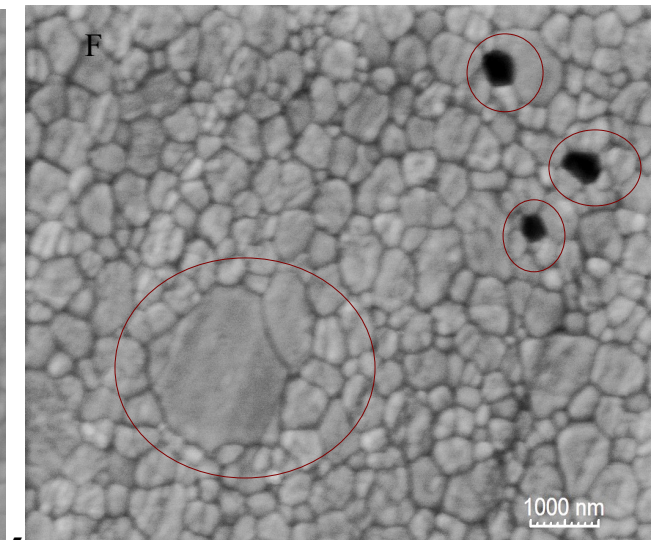
*Agrandissement: *30000*



*Agrandissement: *30000*



*Agrandissement: *30000*



*Agrandissement: *30000*

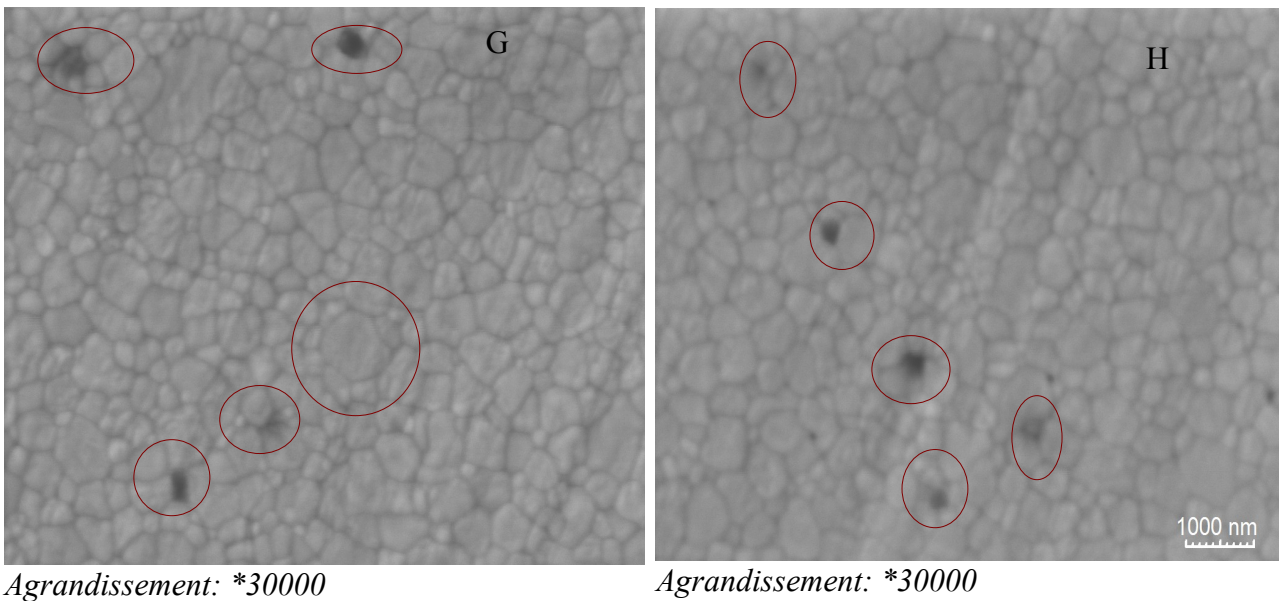


Figure 22: Vues (MEB) de différents secteurs de la surface de la zircone injectée (Tav Dental)

- A Vue d'un plan large à un grossissement *5000; De nombreuses porosités apparaissent.
- B Vue d'un plan large à un grossissement *5000; De nombreuses porosités apparaissent.
- C Vue d'un plus fort grossissement *30000; De gros grains font leurs apparitions.
- D Vue d'un plus fort grossissement *30000; De nombreuses porosités ainsi que des gros grains font leurs apparitions.
- E Vue d'un plus fort grossissement *30000; De nombreuses porosités font leurs apparitions.
- F Vue d'un plus fort grossissement *30000; De nombreuses porosités ainsi que des gros grains font leurs apparitions.
- G Vue d'un plus fort grossissement *30000; De nombreuses porosités font leurs apparitions.
- H Vue d'un plus fort grossissement *30000; De nombreuses porosités font leurs apparitions.

La zircone injectée présente 0.51% de porosité (mesure effectuée par le CRITT matériaux).

C'est surtout l'irrégularité de la taille des grains qui est remarquable. Nos observations montrent des grains avec des dimensions très importantes quasiment sur toutes les images, ce qui induit des tensions importantes au niveau de ces joints de grains et qui risque d'accélérer le vieillissement.

La taille moyenne des grains est de 404.3 nm, on est au-dessus des moyennes que ce soit dans la littérature ou dans la norme ISO.

III- Discussion

Les résultats que nous avons présenté mettent en lumière plusieurs points.

En premier lieu, le fait que la densité soit un élément décisif dans la translucidité, puisque les seules images sur lesquelles quasiment aucune porosité n'est visible (0%) sont celles de la zircone translucide. Ceci s'explique par la réflexion de la lumière. Plus le nombre de porosité sera grand, et plus la lumière sera absorbé et donnera un effet opaque à la restauration. Au contraire lorsque le matériaux est très dense, la lumière est transmise et donne un aspect plus ressemblant à une dent.

Nous avons également montré que les tailles de grains sont aux alentours de 0.3 microns comme indiqué dans la littérature.

Seule la zircone injectée, qui est un matériau récent mais déjà commercialisé, montre des tailles de grains supérieurs à 0.4 microns, ce qui est au-dessus des recommandations.

Plusieurs limites sont à signaler dans notre étude.

Tout d'abord, un seul échantillon de chaque zircone a été analysé, ce qui pourrait fausser les résultats puisqu'un échantillon pourrait être endommagé accidentellement.

Ensuite, les cuissons n'ont pas été réalisées dans les mêmes fours et donc pas avec les mêmes modes de cuissons. Ceci étant, c'était une volonté de notre part de reproduire le frittage utilisé en pratique pour connaître les microstructures des zircons qu'on utilise.

Notons que concernant les premières zircons analysées, la taille moyenne des grains n'est calculée qu'à partir d'une seule image à chaque fois, ce qui pourrait fausser les résultats.

CONCLUSION

Les progrès des matériaux, recherchant des restaurations dentaires plus esthétiques, ont permis l'avènement de restaurations prothétiques composées uniquement de céramiques. La zircone y occupe une place de choix, tant par sa résistance qui permet des restaurations de longues portées, que par ses propriétés optiques, qui lui procurent des qualités de translucidité variable et ainsi de dissimulation plus ou moins importantes du substrat sous-jacent. Dépourvue de matrice vitreuse, la zircone se présente comme une microstructure en grains, à l'image de celle des alliages métalliques. Le développement rapide et l'attrait de la profession pour ce matériau zircone, ou dioxyde de zirconium, s'est accompagné d'une multitude de propositions commerciales. Ainsi, différentes sociétés proposent aujourd'hui des zircons qui relèvent toutes de la même composition. Ces sociétés se fournissent généralement en poudre de dioxyde de zirconium et en assurent la mise en forme (en blocs, en disques, injectable,...) lors d'un processus dit de pré-frittage. Hormis la technique injectée, la mise en forme finale de la pièce prothétique est obtenue par le prothésiste grâce à un usinage surdimensionné suivi d'un frittage qui s'accompagne d'une rétraction et assure les dimensions finales requises.

Compte tenu de la variété des propositions, il est légitime de se demander si tous ces matériaux présentent la même qualité de composition et surtout de structure. Il paraît donc fondamental, en tant que chirurgien-dentiste, de s'intéresser aux caractéristiques structurelles propres à l'obtention d'une zircone de bonne qualité, c'est à dire minimisant les risques de fractures ou de vieillissement prématuré.

La littérature scientifique se penche sur ce sujet depuis de nombreuses années. Il en ressort que la taille et la densité des grains après frittage sont des éléments primordiaux.

La matière première qu'est la poudre de dioxyde de zirconium constitue déjà un élément clé puisqu'il existe une corrélation entre la taille de la poudre de zircone initiale et la taille finale des grains de zircone.

Ensuite, la taille des grains varie en fonction de la température et du mode de frittage, de l'apport de colorant. En effet, plus la température de frittage augmente, plus la taille des grains augmente et provoque ainsi des fissures (la température généralement retenue comme critique est celle supérieure à 1500°C). Il est à noter que les cuissons successives lors du montage de la céramique esthétique n'ont pas d'influence sur la taille des grains puisque la température de fusion de cette dernière est inférieure à la température critique.

L'augmentation de la taille des grains de zirconie implique directement une baisse de la résistance à la flexion, ainsi qu'un vieillissement accéléré. Pour éviter de tels défauts, un consensus existe sur la taille de grains à ne pas dépasser après frittage, qui a été fixée entre 0,3 et 0,4 microns de diamètre.

La translucidité évolue également en fonction de la taille des grains. En effet, plus la taille des grains de zirconie est petite, plus le matériau est translucide. Mais l'élément décisif est la densité, plus elle est importante et plus le matériau sera translucide. Une haute densité implique un faible nombre de pores et par conséquent une moindre absorption de la lumière et une plus grande transmission. Une différence même minime dans la densité a de grandes conséquences sur la translucidité. Cette propriété est aujourd'hui exploitée pour proposer différentes options de translucidité au praticien.

A la lueur de ces informations, il nous a paru intéressant d'analyser des zircons utilisés fréquemment ainsi que des zircons développées plus récemment. Pour cela nous avons étudié quatre types de zirconie: deux zircons classiques, une zirconie haute translucidité et enfin une zirconie injectée. A partir d'échantillons frittés et préparés pour une observation au microscope électronique à balayage, nous avons calculé la taille moyenne des grains ainsi que la densité des porosités. Nos résultats, reportés dans le tableau ci-dessous, montrent que la taille des grains des zircons analysés correspond aux normes énoncées ci-avant, hormis la zirconie injectée qui les dépasse légèrement.

Types de zircons	Taille moyenne des grains	Taux de Porosités ouvertes
Zirconie classique Cercon	230,0 nm	1,54%
Zirconie classique Wieland	322,8 nm	3,85%
Zirconie haute translucidité Wieland	292,8 nm	0,00%
Zirconie injectée Tav Dental	404,3 nm	0,51%

L'influence de la densité sur la translucidité est également confirmée pour la zirconie haute translucidité étudiée qui présente effectivement 0% de porosité.

Concernant les zircons analysés dans un premier temps, une inhomogénéité relativement importante se dégage entre la taille des grains d'un même échantillon. Cependant, la taille moyenne de ces grains correspond aux normes en vigueur, et ce malgré la présence de gros grains.

Références

bibliographiques

- [1]: Chen, Smales, Yip et al, Translucency and biaxial flexural strength of four ceramic core materials. *Dent Mater*, 2008. 24:1506–1511
- [2]: Margossian, Laborde, Koubi et al, Propriétés optiques des systèmes céramocéramiques: implications cliniques. *Quintessence prothèse*, 2015.
- [3]: Silva, Lameiras, Lobato, Biological reactivity of zirconia-hydroxyapatite composites. *Journal of Biomedical Materials Research*, 2002. 63 , pp. 583–590
- [4]: Covacci, Bruzzese, Maccauro et al, In vitro evaluation of the mutagenic and carcinogenic power of high purity zirconia ceramic. *Biomaterials*, 1999. 20 pp. 371–376
- [5]: Degidi, Artese, Scarano et al, Inflammatory infiltrate, microvessel density, nitric oxide synthase expression, vascular endothelial growth factor expression, and proliferative activity in peri-implant soft tissues around titanium and zirconium oxide healing caps. *Journal of Periodontology*, 2006. 77 , pp. 73–80
- [6]: Jung, Sailer, Hammerle et al, In vitro color changes of soft tissues caused by restorative materials. *International Journal of Periodontics and Restorative Dentistry*, 2007. 27 pp. 251–257
- [7]: Piconi, Maccauro, Zirconia as a ceramic biomaterial. *Biomaterials*, 1999. 20 pp. 1–25
- [8]: Tinschert, Natt, Mautsch et al, Fracture resistance of lithium disilicate-alumina, and zirconia-based three-unit fixed partial dentures: a laboratory study. *International Journal of Prosthodontic*, 2001. 14 , pp. 231–238
- [9]: Filser, Kocher, Gauckler, Net-shaping of ceramic components by direct ceramic machining. *Assembly Autom*, 2003. 23 , pp. 382–39
- [10]: Subbarao, Zirconia-an overview. *Columbus, Science and technology of zirconia; The American Ceramic Society*, 1981. pp. 1–24
- [11]: Jacquot, Lethuillier, Fages et al, Quelle zircone en odontologie prothétique? 2010. 92 :10-16
- [12]: Heuer, Langet, Swain et al, Transformation toughening: an overview. *J Am Ceram Soc*, 1986
- [13]: Garvie, Nicholson, Structure and thermodynamical properties of partially stabilized zirconia in the CaO-ZrO₂ system. *Journal of American Ceramic Society*, 1972. 55 , pp. 152–157
- [14]: Garvie, Nicholson, Phase analysis in zirconia systems. *J Am Ceram Soc*, 1972. 55 , pp. 303–305
- [15]: Garvie, Hannink, Pascoe, Ceramic steel? *Nature*, 1975. 258 , pp. 703–704
- [16]: Guazzato, Albakry, Ringer et al, Strength, fracture toughness and microstructure of a selection

- of all-ceramic materials. Part II. Zirconia-based dental ceramics. *Dent Mater*, 2004. 20 , pp. 449–456
- [17]: Chevalier, Deville, Munch et al, Critical effect of cubic phase on aging in 3 mol% yttria-stabilized zirconia ceramics for HIP replacement prosthesis. *Biomaterials*, 2004. 25 , pp. 5539–5545
- [18]: Gupta, Stabilization of tetragonal phase in polycrystalline zirconia. *Journal of Materials Science*, 1978. 13 , p. 1464
- [19]: Lange, Dunlop, Davis, Degradation during aging of transformation toughened ZrO₂–Y₂O₃ materials at 250 °C. *J Am Ceram Soc*, 1986. 69 , pp. 237–240
- [20]: Yoshimura, Noma, Kawabata et al, Role of water on the degradation process of Y-TZP. *J Mater*, 1987. 6 , pp. 465–467
- [21]: Chevalier, Gremillard, Virkar et al, The tetragonal–monoclinic transformation in zirconia: lessons learned and future trends. *J Am Ceram Soc*, 2009. 92 , pp. 1901–1920
- [22]: Lee, Kim, Surface crack initiation in 2Y-TZP ceramics by low temperature aging. *Ceram Int*, 1994. 20 , pp. 413–418
- [23]: Lance, Vogel, Leslie et al, Low-temperature aging of zirconia ferrules for optical connectors. *J Am Ceram Soc*, 2001. 84 , pp. 2731–2733
- [24]: Lil, Watanabe, Asami et al, X-ray photoelectron spectroscopy investigation on the low-temperature degradation of 2 mol% ZrO₂–Y₂O₃ ceramics. *J Am Ceram Soc*, 1996. 79 , pp. 3109–3112
- [25]: Tani, Yoshimura, Somiya, Revised phase diagram of the system ZrO₂–CeO₂ below 1400 °C. *J Am Ceram Soc*, 1983. 66 , pp. 506–510
- [26]: Tsukuma, Mechanical properties and thermal stability of CeO₂ containing tetragonal zirconia polycrystals. *J Am Ceram Soc Bull*, 1986. 65 , pp. 1386–1389
- [27]: Tsukuma, Shimada, Strength, fracture toughness and Vickers hardness of CeO₂-stabilized tetragonal ZrO₂ polycrystals (Ce-TZP). *J Mater Sci*, 1985. 20 , pp. 1178–1184
- [28]: Sergo, Schmid, Meriani et al, Mechanically induced darkening of alumina/ceria-stabilized zirconia composites. *J Am Ceram Soc*, 1994. 77 , pp. 2971–2976
- [29]: Kim, Ahm, Kim et al, Effects of the sintering conditions of dental zirconia ceramics on the grain size and translucency. *J Adv Prosthodont*, 2013 May. 5(2): 161–166
- [30]: Nakamura, Adolfsson, Milleding, et al, Influence of grain size and veneer firing process on the flexural strength of zirconia ceramics. *Eur J Oral Sci*, 2012 Jun. 120(3):249-54
- [31]: Stawarczyk, Özcan, Hallmann, et al, The effect of zirconia sintering temperature on flexural strength, grain size, and contrast ratio. *Clin Oral Invest*, 2013. 17:269–274

- [32]: Cales, Colored zirconia ceramics for dental applications. New York, Bioceramics; World Scientific Publishing, 1998.
- [33]: Shah, Holloway, Denry, Effect of coloring with various metal oxides on the microstructure, color, and flexural strength of 3Y-TZP. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*, 2008 Nov. 87(2): 329-37
- [34]: Denry, Kelly, State of the art of zirconia for dental applications. *Dent Mater*, 2008. 24:299–307
- [35]: Chevalier, Cales, Drouin, Low-temperature aging of Y-TZP ceramics. *J Am Ceram Soc*, 1999. 82 , pp. 2150–2154
- [36]: Hallmann, Mehl, Ulmer et al, The influence of grain size on low-temperature degradation of dental zirconia. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*, 2012 Feb. 100(2):447-56
- [37]: Heuer, Claussen, Kriven et al, Stability of tetragonal ZrO₂ particles in ceramic matrices. *J Am Ceram Soc*, 1982. 65 , pp. 642–650
- [38]: Cottom, Mayo, Fracture toughness of nanocrystalline ZrO₂–3 mol% Y₂O₃ determined by Vickers indentation. *Scripta Mater* 1996. 34 , pp. 809–814
- [39]: NF ISO 13356 Juillet 2008
- [40]: Brodbelt O'brien, Fan, Translucency of dental porcelains. *J Dent Res*, 1980. 59(1):70–5
- [41]: Heffernan, Aquilino, Diaz-Arnold et al, Relative translucency of six all-ceramic systems: Part I: core materials *J Prosthet Dent*, 2002. 88:4–9
- [42]: Casolco, Xu, Garay, Transparent/translucent polycrystalline nanostructured yttria stabilized zirconia with varying colors. *Scr Mater*, 2008. 58:516–519
- [43]: Hayashi, Kobayashi, Toyoda, Transmission optical properties of polycrystalline alumina with submicron grains. *Mater Trans*, 1991. 32:1024-1029
- [44]: Alaniz, Perez-Gutierrez, Aguilar et al, Optical properties of transparent nanocrystalline yttria stabilized zirconia. *Opt Mater*, 2009. 32:62–68
- [45]: Anselmi-Tamburini, Woolman, Munir, Transparent nanometric cubic and tetragonal zirconia obtained by high-pressure pulsed electric current sintering. *Adv Funct Mater*, 2007; 17:3267–3273
- [46]: NF ISO 5017 1998

TOLEDANO (Jacques) - LA ZIRCONNE: ETUDE DE LA MICROSTRUCTURE GRANULAIRE SELON SA PROVENANCE ET SON MODE DE FABRICATION/ par Jacques TOLEDANO - 2015 - 65 f : ill.
(Thèse : 3^{ème} cycle Sci. Odontol. : Strasbourg : 2015 ; 50) N°43

Rubrique de classement : BIOMATERIAUX

Mots clés : Zirconne
Grain
Translucidité
Injecté

TOLEDANO (Jacques) - LA ZIRCONNE: ETUDE DE LA MICROSTRUCTURE GRANULAIRE SELON SA PROVENANCE ET SON MODE DE FABRICATION.

(Thèse : 3^{ème} cycle Sci. odontol. : Strasbourg : 2015 ; N°50) N°43.22.15.50

Les matériaux font partie intégrante du métier de chirurgien dentiste. En effet, ce dernier doit en utiliser un grand nombre et la qualité de son travail en dépend largement. Plus les années passent et plus la quantité de matériaux mise sur le marché augmente, d'où l'importance de toujours prendre connaissance des études récentes réalisées sur les différents matériaux.

Un matériau en particulier s'est forgé une place à part au cours de ces dernières années, tant sur le plan de l'intégration esthétique que sur celui de la biomécanique ou de la bio-intégration: il s'agit de la zircone.

Notre travail se propose d'étudier la microstructure de la zircone en fonction de sa provenance et de son procédé de fabrication. Pour cela, nous avons étudiés deux zircons utilisés classiquement (provenant de la marque Cercon et de la marque Wieland) ainsi que de la zircone ayant une haute translucidité (de la marque Wieland également) et enfin de la zircone injectée (de la marque Tav Dental).

Avec l'aide du CRITT Matériaux d'Alsace, la microstructure de ces quatre zircons a été mise en évidence après préparation thermique et observations en microscopie électronique à balayage.

Les images obtenues ont permis de caractériser la taille des grains, ainsi que la proportion relative de porosités à la surface du matériau.

Il en ressort que les tailles moyennes des grains (qui ont été mesurés selon la norme ISO 13365) ne dépassent pas les normes en vigueur qui se trouvent entre 0,3 et 0,4 microns.

Me SH : Zirconia
Grain
Translucence
Injected

JURY :

Président : Monsieur le Professeur HAÏKEL Youssef
Assesseurs: Madame le Professeur TADDEI Corinne
Monsieur le Docteur ETIENNE Olivier
Monsieur le Docteur HUCK Olivier
Monsieur NAJMI Mostafa

ADRESSE DE L'AUTEUR :

J. TOLEDANO, 2 A rue Massenet 67000 Strasbourg