



**HAL**  
open science

# Étude des matériaux de reconstruction prothétique odontologique en salive artificielle

Maxime Helfer

► **To cite this version:**

Maxime Helfer. Étude des matériaux de reconstruction prothétique odontologique en salive artificielle. Médecine humaine et pathologie. Université de Lorraine, 2012. Français. NNT : 2012LORR0296 . tel-01749870

**HAL Id: tel-01749870**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749870>**

Submitted on 29 Mar 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



Institut Polytechnique de Lorraine  
ENSIC

École doctorale RP2E

Laboratoire Réactions et Génie des Procédés  
CNRS (UPR 3349)



# THESE

Présentée par Maxime HELFER

*Pour obtenir le grade de*

**Docteur de l'Université de Lorraine**

*Discipline : Génie des Procédés et des Produits*

## ETUDE DES MATERIAUX DE RECONSTRUCTION PROTHETIQUE ODONTOLOGIQUE EN SALIVE ARTIFICIELLE

*Présentée et soutenue publiquement à Nancy, le 9 octobre 2012, devant le jury composé de :*

Monsieur Pierre-Hubert DUPAS  
Monsieur Bernard GIUMELLI  
Monsieur Jean-Paul LOUIS  
Monsieur Jacques MARGERIT  
Madame Nathalie HUBERT  
Monsieur Olivier ETIENNE  
Monsieur Michel DIRAND  
Monsieur Claude ARCHIEN

Professeur des Universités  
Professeur des Universités  
Professeur des Universités  
Professeur des Universités  
Maître de Conférences des Universités  
Maître de Conférences des Universités  
Professeur des Universités  
Maître de Conférences des Universités

Rapporteur  
Rapporteur  
Examineur  
Examineur  
Examinatrice  
Examineur  
Directeur  
Co-Directeur

# Glossaire

**N.B. : Toutes les illustrations présentées sans référence, sont issues de documents internet libres de droit.**

**Tous les pourcentages rapportés dans ce travail sont exprimés en pourcentages pondéraux (sauf précision inverse)**

**Les définitions suivantes proviennent, lorsqu'elles concernent l'odontologie, du dictionnaire des termes prothétiques odontologiques, CNEPO, ed SNPMD, Paris 2004**

- Alpha case : impuretés qui peuvent, dans certaines conditions, se former durant la coulée du titane. Elles sont dues à l'interaction entre le métal en fusion et le revêtement ou le creuset. La terminologie alpha case provient du fait de l'augmentation du domaine alpha du diagramme de phase  $TiX$  ( $X=Si, Al...$ ) *cf. Annexe V*
- Barbotine : suspension stable de grains dans un milieu le plus souvent aqueux. Pâte liquide de céramique
- Biocompatibilité : capacité d'un matériau à fonctionner dans une application spécifique avec une réponse favorable de l'hôte.
- BSE = Back Scattered Electrons = électrons rétro diffusés : mode d'analyse au MEB
- CFAO : conception et fabrication assistée par ordinateur. La CFAO dentaire comprend l'acquisition par empreinte, scannage ou palpation, la modélisation par maquette physique ou numérique et l'usinage, par procédés soustractifs ou additifs.
- Châssis : en prothèse amovible partielle, synonyme d'armature ou infrastructure métallique.
- Coefficient de dilatation thermique (CDT) : changement de longueur par unité de longueur d'un matériau lorsque sa température s'élève ou s'abaisse d'un degré. Les CDT de la céramique et de l'alliage qui la supporte doivent être harmonisés pour obtenir une résistance optimale de l'ensemble.

- Crochet : système d'attache des prothèses amovibles partielles. La rétention est obtenue par l'engagement de l'extrémité du crochet, dans une zone en contre-dépouille sous la ligne guide de la dent support.
- Dureté Vickers : la dureté est la résistance d'un matériau à la pénétration. Pour la méthode dite de Vickers, on utilise une pyramide de diamant à base carrée sur laquelle on applique une pression déterminée. La diagonale de l'empreinte ainsi réalisée est directement reliée à la dureté à l'aide d'un abaque.
- Écrouissage : modification des propriétés mécaniques et de la structure d'un matériau due à une déformation permanente imposée à chaud ou à froid.
- Fluage : déformation progressive d'un matériau solide soumis à une contrainte permanente.
- Frettage : contraction d'un matériau sur un autre assurant la rétention. Par exemple frettage de la céramique sur un métal approprié.
- Frittage : 1. Action de soumettre à une vitrification préparatoire des matières premières pour les purifier. 2 Agglomération de poudres métalliques.
- Glaçage thermique : cuisson finale de la céramique, sous vide ou non, à une température qui peut être inférieure, égale ou supérieure à la température de cuisson du biscuit, et visant à modifier superficiellement le rapport entre la phase vitreuse et la phase cristalline.
- Glaçure : poudre de céramique incolore dont le point de fusion est égal ou inférieur à celui de la céramique sur laquelle elle est appliquée en surface et donnant une fine couche vitreuse et lustrée (par abus de langage, appelée glazure ou glasure dans le domaine odontologique).
- HN = High Noble = classe des alliages de haute noblesse de la norme Identalloy®
- ISO = International Organization for Standardization
- Liquidus : température la plus basse à laquelle un métal ou un alliage est complètement liquide.
- MEB = Microscope électronique à balayage (SEM en anglais)
- Montage de la céramique : étapes successives consistant à disposer à tour de rôle les différentes couches de céramique afin d'obtenir les volumes et les effets esthétiques désirés.
- M.P.U. : Modèle positif unitaire, en prothèse fixée (**die** en anglais)

- N = Noble = classe des alliages nobles de la norme Identalloy®
- Opaque : première couche de céramique cuite sur l'alliage des couronnes métal-céramiques, qui a la propriété de masquer la teinte du métal et de réaliser la liaison alliage-céramique.
- Passivation : processus par lequel les métaux et alliages sont rendus plus résistants à la corrosion par un traitement de surface qui conduit à la naissance d'une fine couche stable et superficielle d'oxyde inerte.
- P.A.P. : Prothèse amovible partielle
- P.A.P.I.M. : Prothèse amovible partielle à infrastructure métallique.
- PB = Predominantly Base = classe des alliages non nobles de la norme Identalloy®
- PMS-IC = Inductively coupled plasma mass spectrometry = Spectromètre de masse quadripolaire à source plasma
- PPB = part per billion = particule par milliard ; également exprimé en  $\mu\text{g.L}^{-1}$
- RSD = Rate Standard deviation = exprimée en % (écart type/ moyenne)
- SE = Secondary Electrons = électrons secondaires : mode d'analyse au MEB
- Solidus : température la plus haute à laquelle un métal ou un alliage est complètement solide.
- TA6V4 = alliage couramment utilisé en odontologie comportant 90 % de titane, 6 % d'aluminium et 4 % de vanadium.
- Ténacité : caractérise le comportement d'un matériau à la rupture en présence d'une entaille. Exprimée par le  $K_{Ic}$  (coefficient d'intensité de contrainte critique de fond d'entaille)
- Thixotropie : capacité pour un fluide d'avoir une viscosité décroissante quand il est soumis à une pression, puis de reprendre sa viscosité initiale.

- Tribologie : Science qui étudie les phénomènes susceptibles de se produire entre deux systèmes matériels en contact, qu'il s'agisse de frottement, d'usure, ou de lubrification.
- Usure *adhésive* : elle est caractérisée par un transfert de matière d'une surface vers l'autre lors de leur mouvement relatif et résulte des forces adhésives agissant à la jonction des aspérités de surface.
- Usure *abrasive* : résulte d'une aspérité dure endommageant la surface d'un matériau plus tendre. La présence d'une particule dure provient soit du matériau dur, soit de débris captifs entre les surfaces. La résistance à l'abrasion est généralement en relation avec la dureté, mais sans proportionnalité.
- Usure *corrosive* : apparaît lorsque l'environnement interagit chimiquement ou électrochimiquement avec l'une ou les deux surfaces. La vitesse d'usure dépend donc de la réactivité chimique des surfaces dans le milieu.
- Viscosité : propriété qui tend dans une masse fluide en mouvement, à s'opposer aux inégalités de vitesse des molécules. L'inverse de la viscosité est la fluidité. La viscosité s'exprime en poises.
- $\bar{X}$  = symbole statistique = désigne la moyenne de plusieurs valeurs
- $\sigma$  = symbole statistique = désigne l'écart type (Standard Deviation)

## Sommaire

INTRODUCTION.....	8
1 - LES MATERIAUX PROTHETIQUES DENTAIRES .....	11
11 – Rappels sur les principales grandeurs liées aux essais mécaniques .....	12
12 – Les céramiques.....	13
121 – Définitions.....	13
122 – Composition et classification .....	14
123 – Rôle des constituants.....	22
124 – Propriétés physiques et mécaniques des céramiques .....	23
125 – Dégradation .....	27
126 – Biocompatibilité, toxicité, allergie .....	29
127 – Une céramique particulière : la zircone.....	30
128 – Normes .....	37
13 – Les Résines acryliques .....	38
131 – Définitions.....	38
132 – Composition, rôle des constituants.....	38
133 – Polymérisation.....	40
134 – Propriétés mécaniques et physiques des résines acryliques. ....	41
135 – Dégradation .....	42
136 – Biocompatibilité, toxicité, allergie .....	43
137 – Normes .....	46
14 - Les matériaux métalliques .....	47
141 - Alliages à base de métaux précieux .....	47
142 - Alliages à base Ni, Cr et Co.....	55
143 - Titane et ses alliages .....	62
144 – Normes .....	69
2 - COMPORTEMENT DES MATÉRIAUX PROTHETIQUES EN MILIEU BUCCAL.....	71
21 – Formes de dégradations.....	71
211 – Fatigue.....	71
212 – Corrosion.....	74
213 – Conséquences .....	81
22 – Influence du milieu.....	84

221 – Facteurs intrinsèques .....	84
222 – Facteurs extrinsèques .....	86
23 – Moyens d'évaluation de la résistance des matériaux .....	88
231 – Étude de l'état de surface .....	89
232 – Étude du relargage ionique.....	92
233 – Études électrochimiques.....	94
234 – Tests d'usure .....	97
235 – Normes .....	101
3 – LA SALIVE .....	104
31– Salive totale .....	104
311 – Définitions de la salive totale et des autres types de salives .....	104
312 – Constitution .....	105
32 – Le fluide sulculaire (ou gingival) .....	115
321 – Composants organiques.....	115
322 – Composants minéraux .....	116
323 – Éléments cellulaires.....	117
33 – Propriétés.....	117
34 – Rôles de la salive.....	118
341 – La salive mixte .....	118
342 – Le fluide gingival .....	120
35 – pH du milieu salivaire .....	121
36 – Salive artificielle .....	122
361 – Définition .....	122
362 – Les différents types .....	122
4 – EXPERIMENTATIONS .....	126
41 –Étude en immersion statique. ....	126
411 – Hypothèse et objectifs de travail .....	126
412 – Matériel et méthodes .....	127
413 – Résultats .....	135
414 – Discussion et perspectives.....	164
42 – Étude in vitro du comportement des céramiques dentaires d'infrastructure en milieu salivaire. ....	166
421 – La machine d'usure en milieu salivaire, un simulateur proche de la réalité .....	166
422 – Réalisation des plans définitifs du simulateur.....	167

423 – Fonctionnement du simulateur masticatoire. ....	171
424 – Comparaison aux dispositifs existants .....	172
425 - Hypothèse et objectifs de travail.....	174
426 - Matériels et méthode.....	175
427 – Résultats .....	183
428 – Discussion et perspectives.....	201
CONCLUSION .....	205
BIBLIOGRAPHIE .....	207

# INTRODUCTION

L'odontologie clinique utilise un nombre important de matériaux pour la reconstruction et la restauration des pertes de substance dentaire, de l'organe dentaire entier, parfois, voire même de certains tissus adjacents (tissus mous). Le choix de matériaux pour chaque application dépend naturellement avant tout des propriétés mécaniques requises, particulièrement en ce qui concerne l'élasticité, la résistance à la traction et à la compression, la résistance à la fatigue et à l'usure. En raison de la grande variété d'exigences, il est facile de comprendre pourquoi le champ des matériaux disponibles couvre un spectre qui va des élastomères aux céramiques dures et rigides en passant par les métaux ductiles. Il convient d'ajouter le critère esthétique, indispensable afin de rendre notre intervention indétectable dans une vie sociale normale.

Après avoir choisi un groupe de matériaux possibles sur la base de ces critères, ce sont ensuite les possibilités de mise en œuvre, soit au laboratoire soit en bouche, qui déterminent lesquels de ces matériaux peuvent être transposés en une réalité clinique.

Une dernière exigence des matériaux se superpose aux critères précédents, c'est la biocompatibilité. Dans le passé cette propriété était synonyme d'absence de toxicité et les matériaux dentaires étaient considérés comme acceptables tant qu'ils n'irritaient ou n'empoisonnaient pas le patient. Aujourd'hui, bien que le fait d'éviter des effets nocifs soit toujours l'aspect prédominant, on réalise que la biocompatibilité recouvre une signification bien plus large. En effet, elle se définit comme la capacité d'un matériau à fonctionner dans une application spécifique avec une réponse adéquate de l'hôte. A ce titre, la biocompatibilité englobe l'ensemble des réactions entre les matériaux et le patient.

Pour les restaurations d'usage, essentiellement deux groupes de matériaux sont employés : les alliages métalliques et les céramiques. Des doutes ont été émis quant à la sécurité biologique de certains matériaux métalliques utilisés en odontologie (notamment l'amalgame dentaire et le nickel). Deux facteurs principaux déterminent le comportement d'un matériau avec les tissus corporels : il s'agit d'une part du mécanisme et de la vitesse de corrosion et d'autre part de l'activité biologique des produits de corrosion, qui pourraient se trouver sous la forme d'ions. Il est donc extrêmement important avant toute utilisation

clinique d'identifier les profils exacts du relargage d'ions métalliques et leurs effets, même sous forme de traces, sur les composants des tissus.

Idéalement, un alliage dentaire devrait avoir une vitesse de libération d'ions métalliques extrêmement faible et ceux-ci devraient être peu ou pas toxiques. Cette exigence suggère que les alliages doivent être fondés sur un métal fortement passivé ou sur l'un des métaux nobles. De nombreux métaux passivés sont utilisés comme base d'alliages dentaires, principalement le chrome et le titane. Cependant, ces alliages contiennent généralement des éléments connus pour leur activité toxicologique dans certaines conditions, comme par exemple le nickel, l'aluminium, le vanadium ou le chrome lui-même. Parmi les métaux nobles, on utilise l'or, l'argent et les métaux de la mine du platine. Ces éléments sont extrêmement intéressants du point de vue de leur activité biologique. De part leur résistance à la corrosion, ils ne libèrent que très peu d'ions dans les tissus (l'argent en libère davantage), et semblent engendrer des réponses tissulaires locales excellentes. Cependant ils ont tous une affinité pour des molécules biologiques ou organiques dans certaines conditions, et plusieurs composés de ces éléments ont une activité pharmacologique connue. Les composés de platine sont utilisés en chimiothérapie, les composés d'or dans le traitement de la polyarthrite rhumatoïde et l'argent comme agent antibactérien.

Les céramiques connaissent un développement industriel et commercial très important depuis une dizaine d'années, avec des propriétés mécaniques désormais éloignées des céramiques traditionnelles vitreuses.

L'utilisation d'alliages métalliques peut parfois même être remise en cause, car les infrastructures prothétiques en céramiques cristallines atteignent des propriétés mécaniques compatibles avec la majorité des restaurations prothétiques. En outre, elles présentent un avantage esthétique indéniable et sont « auréolées » d'une meilleure biocompatibilité.

Qu'en est-il, dans des conditions proches des conditions buccales, de leur comportement face à l'usure et au relargage de leurs composants ?

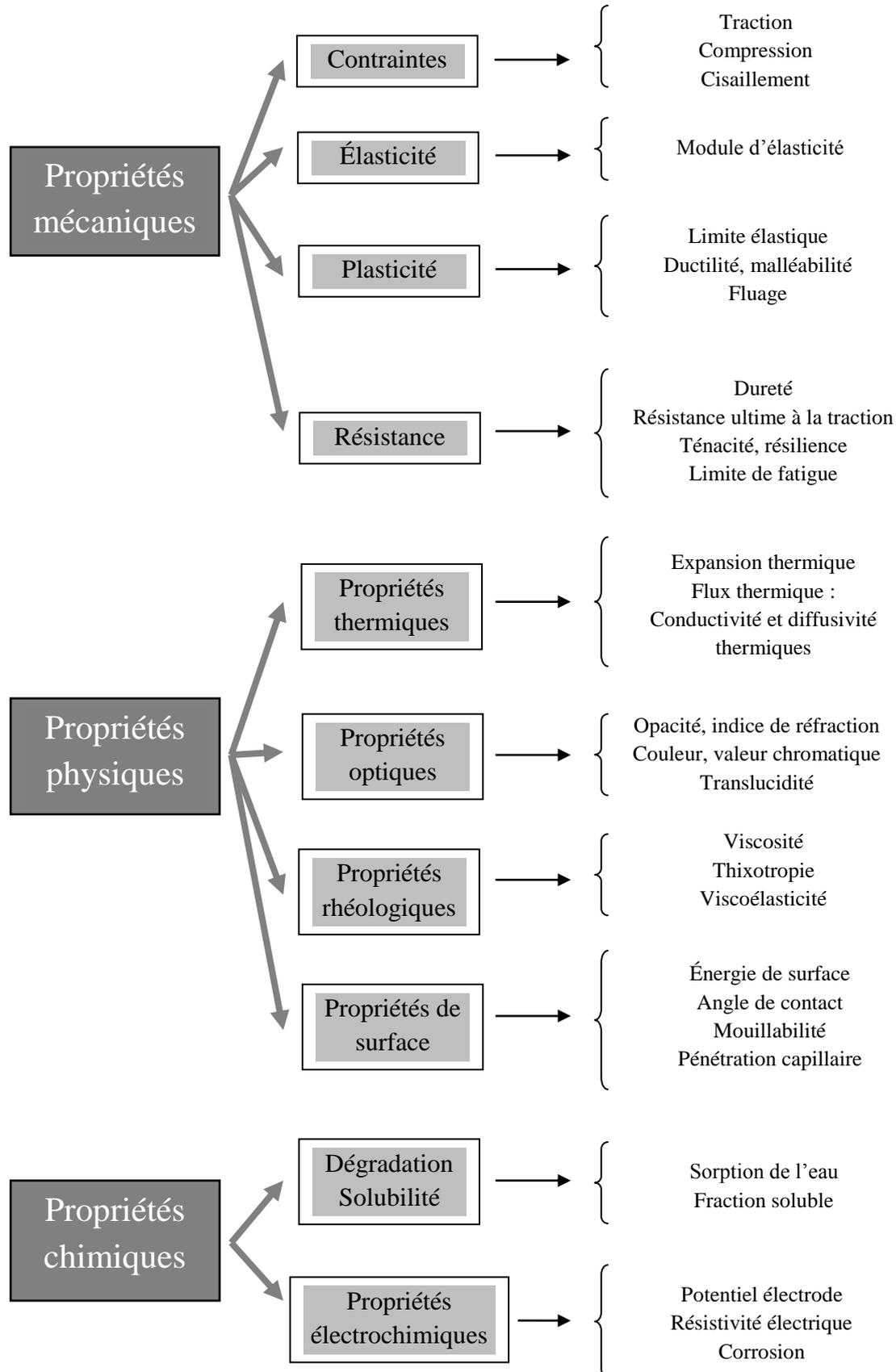
Ce travail propose de vérifier le comportement *in vitro* de ces deux classes de matériaux dans des conditions proches des conditions buccales : la conception d'une machine d'usure simulant les mouvements cuspidiens,, combinée à une solution salivaire artificielle, permet d'objectiver la corrosion des matériaux et d'orienter le choix du clinicien.

1° PARTIE

LES MATERIAUX  
PROTHETIQUES  
DENTAIRES

# 1 - LES MATERIAUX PROTHETIQUES DENTAIRES

L'ensemble des propriétés d'un matériau peuvent être schématisés selon le tableau suivant.



Les matériaux dans leur ensemble, quel que soit leur usage, sont soumis à des tests dont les résultats doivent entrer dans les limites des chiffres recommandés par les commissions de normalisation pour pouvoir être mis sur le marché. Ces chiffres, appelés normes, peuvent être internationaux, européens ou nationaux, parfois regroupés comme la norme NFS en ISO 9693 (norme concernant les produits pour restaurations dentaires métallo-céramiques).

## 11 – Rappels sur les principales grandeurs liées aux essais mécaniques

Seuls certains rappels, indispensables à la compréhension des valeurs décrites ensuite, sont exposés.

L'essai de traction permet de définir un certain nombre de grandeurs mécaniques :

- la rigidité par le module d'élasticité (module d'Young). C'est la pente de la partie linéaire de la pente de traction.
- la limite d'élasticité  $R_e$  est la contrainte maximale appliquée à un matériau sous traction uni-axiale dans le domaine des déformations élastiques : si la contrainte ne dépasse pas cette valeur, le matériau revient à son état initial sans déformation à la suppression de cette contrainte.
- l'allongement à la rupture correspond à l'allongement maximal d'un corps sous contrainte uni-axiale qui précède la fracture de celui-ci. Il définit la malléabilité (**43, 87**)

La dureté correspond à la résistance "en surface" à la pénétration d'un poinçon sous l'effet d'une charge constante. Il existe trois types de mesures de dureté : dureté Vickers, Brinell et Rockwell.

Quelques autres définitions importantes :

- la masse volumique se définit par le rapport de la masse à son volume.
- l'intervalle de fusion correspond à l'écart de température entre le solidus (température de fusion commençante) et le liquidus (température de fusion finissante). Plus cet écart est faible, plus le comportement de l'alliage s'approche de celui d'un métal pur, meilleure est la coulabilité de l'alliage.
- la température de coulée est la température approximative à laquelle l'alliage, rendu complètement liquide, peut être coulé dans le revêtement. Elle se situe légèrement au-dessus du liquidus.
- le coefficient d'expansion, ou de dilatation thermique (CET ou CDT) correspond à la variation dimensionnelle relative d'un matériau sous l'effet de la variation de la température ( $\Delta l/l$ ). Il s'exprime en  $^{\circ}\text{C}^{-1}$ . Celui de l'alliage doit être proche de celui du matériau d'émaillage.

**N.B. :** L'ensemble de ces notions de mécanique est développé et illustré en *Annexe I, II et III*.

## 12 – Les céramiques

L'utilisation de matériaux céramiques pour la prothèse dentaire a permis d'améliorer les qualités esthétiques des restaurations prothétiques. Ces matériaux ne cessent d'évoluer depuis leur apparition dans le domaine odontologique. Ils sont utilisés pour la fabrication de dents massives pour la prothèse amovible, pour l'émaillage d'armatures métalliques, en pellicules pour des restaurations collées de types facettes mais aussi comme armature de prothèse unitaire ou plurale et comme pilier supra implantaire.

### 121 – Définitions

Les céramiques sont des matériaux minéraux composés d'oxydes, de carbures, de nitrures et de borures. Elles présentent des liaisons chimiques fortes. Elles sont mises en forme à partir d'une poudre de granulométrie adaptée qui est agglomérée. Puis une seconde étape consiste à densifier et consolider cet agglomérat par un traitement thermique appelé frittage. Il peut se réaliser avec ou sans application de pression externe grâce auquel un système de particules individuelles ou un corps poreux modifie certaines de ses propriétés dans le sens de l'évolution vers un état de compacité maximale. Actuellement, on considère que le traitement de consolidation peut être aussi une cristallisation ou une prise hydraulique.

Les céramiques sont constituées d'atomes métalliques ou de métalloïdes. Les atomes d'oxygène de diamètre plus important que les autres constituent une charpente sur laquelle viennent s'insérer les atomes métalliques ou les métalloïdes. **(11)**

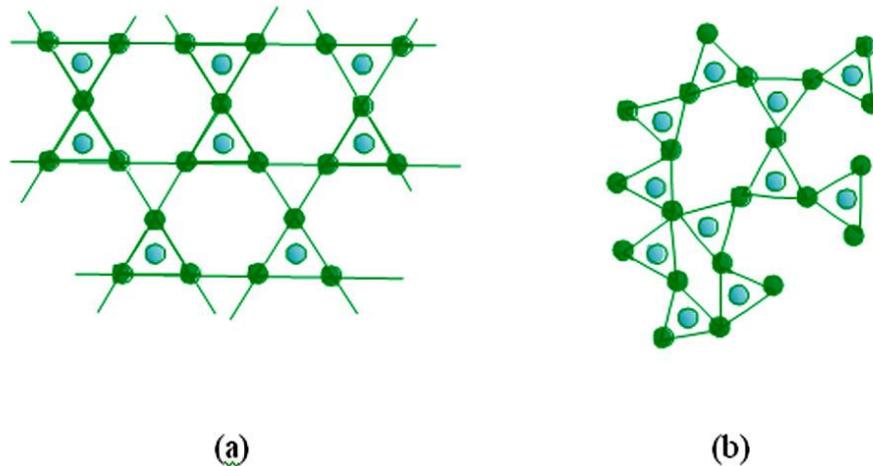
- *le verre* : composé minéral fabriqué à base de silice, qui possède une structure vitreuse désordonnée car constituée d'atomes de dimensions très différentes. Il est mis en forme par frittage et possède une grande stabilité chimique car ses atomes constitutifs sont unis par des liaisons chimiques fortes, covalentes ou ioniques. Cette propriété leur confère une très bonne biocompatibilité. Les verres sont des matériaux fragiles : ils n'ont pratiquement aucune possibilité de déformation plastique. Le verre est un matériau inorganique obtenu par fusion et refroidi jusqu'à l'état solide sans donner lieu à une cristallisation.

- *la porcelaine* : céramique contenant de l'argile sous forme de kaolin (aluminosilicate hydraté) et du feldspath (aluminosilicate).

- *la céramique dentaire* : composée à 99% en masse d'oxydes mis en forme par frittage en phase liquide ou solide. Pour la plupart, elles ont une structure biphasée de verre chargé (une phase vitreuse et une phase cristalline). Ce sont des matériaux fragiles.

Les systèmes utilisés en odontologie sont pour la plupart des verres chargés en plus ou moins grande quantité par une phase cristalline. (91)

- la *céramique vitreuse* : verre aluminosilicate alcalin (*Fig. 1*).



**Figure 1.** Structure de la silice: forme cristalline (a) ou amorphe (vitreuse) (b).

## 122 – Composition et classification

### 1221 – Historique

L'utilisation des premières dents en porcelaine remonte à la fin du 18<sup>e</sup> siècle en France.  
Quelques dates majeures :

- 1774 : première description des dents en porcelaine par Dubois de Chement et Alexis Duchateau.
- 1886 : dépôt du brevet de la couronne «Jacket » par MacLean. Apparition des céramiques moyennes fusions (1090-1260°C).
- 1958 : apparition des céramiques basses fusions (870-1065°C) permettant l'émaillage d'une infrastructure en alliage précieux.
- 1962 : réalisation des premières couronnes céramo-métalliques.
- 1987 : présentation du système CEREC<sup>®</sup> (Sirona) qui utilise la CFAO.
- 1992 : mise sur le marché du système PROCERA<sup>®</sup> (Nobel Biocare).

## 1222 – Composition

Les céramiques dentaires comprennent les mêmes éléments de base que les céramiques traditionnelles : feldspaths et quartz. Pour les céramiques traditionnelles, il existe deux phases : des cristaux répartis au sein d'une phase vitreuse. Le tableau 1 présente succinctement les constituants principaux des céramiques traditionnelles.

Composition	Argile 5%	Quartz 15 %	Fondant ou Flux 80%	
	Kaolin (phyllosilicate)		Feldspaths (albite <sup>1</sup> , orthose <sup>2</sup> )	Feldspathoïdes (néphéline <sup>3</sup> , leucite <sup>4</sup> )
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 2SiO <sub>2</sub> , 3H <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	<sup>1</sup> Na <sub>2</sub> O, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 6SiO <sub>2</sub> <sup>2</sup> K <sub>2</sub> O, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 6SiO <sub>2</sub>	<sup>3</sup> Na <sub>2</sub> O, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 2SiO <sub>2</sub> <sup>4</sup> 4SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> O
Température de fusion	1800 °C	1700 °C	1150 - 1300 °C	
Remarques	Facilité le remodelage et l'opacification	Charge qui renforce la structure	Le rapport Na/K règle la viscosité Si Na/K ↗, la viscosité ↘ et le fluage ↘	Minéraux + stables et + durs Forte dilation jusqu'à 625 °C
Propriétés	Réaction pyrotechnique avec le fondant	Liaison avec le fondant		
Phases	Phase cristalline		Phase vitreuse	

**Tableau 1** : Composition minéralogique d'une céramique en pourcentage pondéral. (96)

*N.B. : Toutes les valeurs de pourcentage exprimées dans ce travail sont exprimées en pourcentage pondéral.*

## 1223 – Classifications

### ○ Traditionnelle

Traditionnellement, la classification était faite en fonction des températures de fusion (**Tab. 2**). Le terme de fusion est d'ailleurs inapproprié, il s'agit en fait de la température de frittage.

Type de céramiques	Température de fusion	Indications
Céramique haute fusion	1280-1390 °C	Prothèse amovible
Céramique moyenne fusion	1090-1260 °C	<i>Jacket</i> ou matrice platine
Céramique basse fusion	870-1065 °C	Céramo-métallique pour émaillage des métaux
Céramique très basse fusion	660-780 °C	Céramo-métallique pour émaillage du titane et de l'or à bas intervalle de fusion

**Tableau 2** : Classification des céramiques suivant leur intervalle de fusion. (96)

Cette classification est insuffisante pour qualifier les systèmes céramiques modernes. En effet les différentes propriétés des céramiques (les propriétés mécaniques, la microstructure, la précision d'adaptation et les propriétés optiques) sont fonction de 2 paramètres :

- la nature chimique et microstructurale du matériau céramique
  - le procédé de mise en forme.
- *En fonction de la nature chimique du matériau (Fig.2)*

#### a) Les céramiques feldspathiques

Elles sont traditionnellement utilisées pour l'émaillage des couronnes céramo-métalliques. Plusieurs éléments peuvent être ajoutés afin d'améliorer les propriétés optiques (fluoroapatite) ou mécaniques. L'adjonction de leucite (feldspathoïde :  $\text{KAlSi}_2\text{O}_6$ ) dans leur composition augmente leur résistance mécanique mais aussi leur coefficient de dilatation thermique (C.D.T.).

Or, pour des raisons de résistance, les CDT de la chape métallique et de la partie cosmétique doivent être accordés entre eux. Les céramiques riches en leucite empêchent donc l'emploi d'une chape métallique. C'est pourquoi, ce matériau n'est utilisé que pour des restaurations entièrement en céramique. Il en va de même pour les céramiques enrichies en disilicate de lithium.

Ainsi, deux catégories de céramiques feldspathiques se dégagent :

-*traditionnelles* : émaillage de chape métalliques (CCM)

-à *haute teneur en leucite ou en disilicate de lithium* : restaurations tout céramique (CCC)

#### b) Les céramiques alumineuses

Elles comprennent une proportion importante d'alumine ( $Al_2O_3$ ) dont le rôle est d'augmenter les propriétés mécaniques du produit. Il existe, en fonction des concentrations massiques en alumine : la « Jacket » de Mac Lean 40% (1965), les procédés Cerestore<sup>®</sup> et All Ceram<sup>®</sup> 65% (1983), InCeram<sup>®</sup> 85% (1985), Procera<sup>®</sup> 99%. Ces céramiques ont été développées pour se substituer aux armatures métalliques. Ce sont des céramiques d'infrastructure. Elles peuvent être moulées par injection ou cuites sur revêtement.

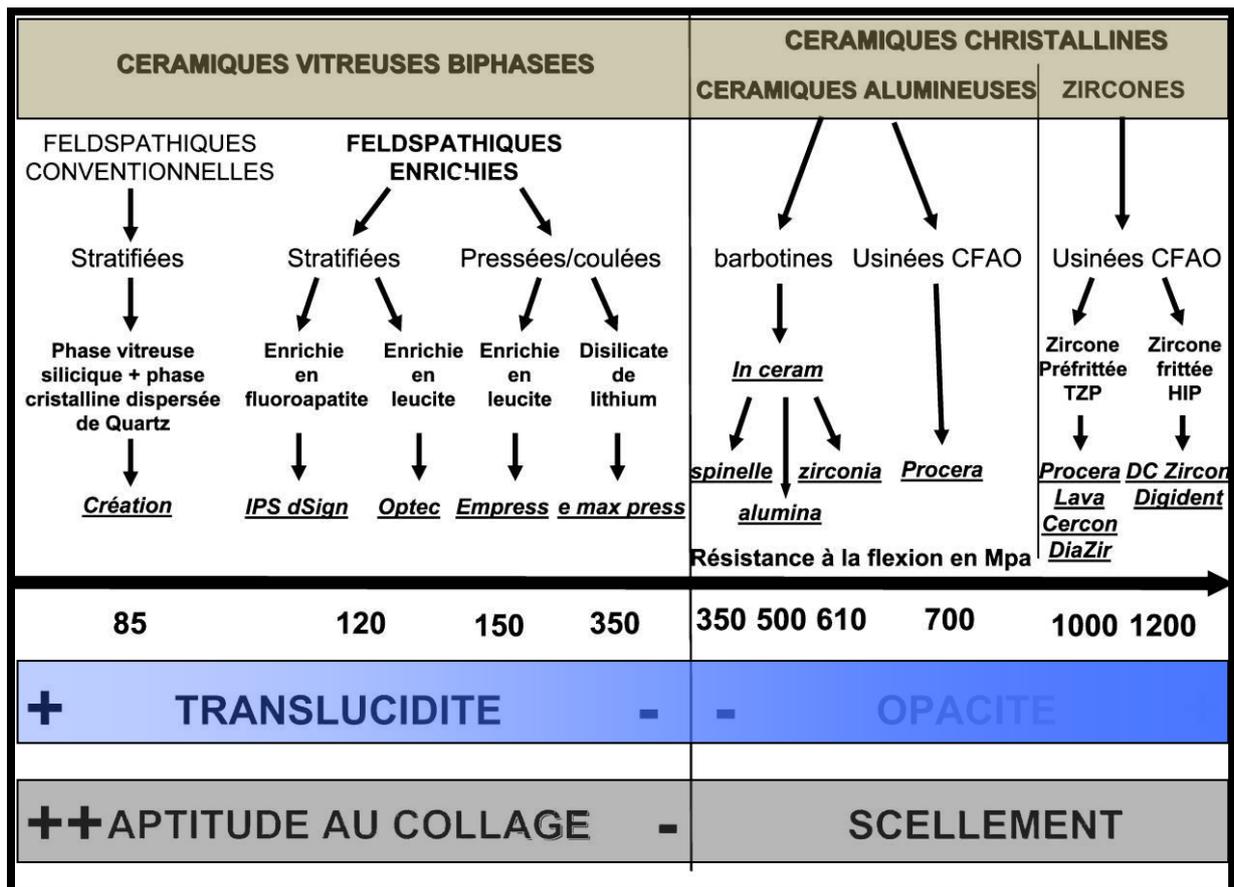
#### c) Les vitrocéramiques

Ce sont des matériaux mis en forme à l'état de verre qui subissent un traitement thermique de cristallisation volontaire, contrôlé et partiel. Ils comportent des matériaux de nature chimique différente. Par exemple, de l'apatite : Cerapearl<sup>®</sup>, ou du micatetrafluorosilicate : Dicor<sup>®</sup>. Ces céramiques mettent en œuvre des matériaux essentiellement constitués d'oxydes mis en forme par fonderie à cire perdue, suivie d'un traitement thermique de céramisation et d'une personnalisation esthétique par recouvrement à l'aide de fines couches superficielles de verres colorés accordés en dilatométrie.

#### d) Les matériaux en évolution

La volonté de réaliser des restaurations postérieures plurales tout céramique a poussé à améliorer les propriétés mécaniques de certains produits. Par exemple, l'ajout de zircon (ZrO<sub>2</sub>) améliore les propriétés mécaniques. L'ajout de magnésium (Mg) améliore la résistance mécanique et la translucidité ; il s'agit alors de spinelle (MgOAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

*Voir Annexe VI*



**Figure 2** : Classification des céramiques dentaires. (65)

- En fonction du procédé de mise en forme

Il existe deux catégories selon que la mise en œuvre nécessite ou non un support métallique.

a) Avec support métallique

Quatre critères sont nécessaires à la mise en forme de la céramique sur un support métallique : il faut que la température de cuisson de la céramique soit nettement inférieure à la température de solidification de l'alliage, que les coefficients de dilatation thermique soient semblables, que leur opacité soit suffisante pour masquer l'infrastructure métallique et qu'il existe une adhérence à l'infrastructure métallique. Le tableau 3 résume les indications des différentes techniques.

- utilisation de feuilles de métal :

Les premières restaurations céramo-métalliques furent réalisées en utilisant des feuilles métalliques adaptées sur le modèle positif unitaire (MPU). Plusieurs métaux ont été utilisés : l'or, émaillé avec une céramique feldspathique ; le platine, émaillé avec une céramique alumineuse ; la superposition de plusieurs métaux (ex : Ceplatec<sup>®</sup> : 7 couches de métaux)

- méthode de coulée à cire perdue :

Technique actuellement la plus utilisée. Les alliages les plus courants sont : or-palladium (Au-Pd), nickel-chrome (Ni-Cr), chrome-cobalt (Cr-Co). Mais aussi le titane (Ti), dont le changement de phase à la température de 882°C nécessite l'utilisation d'une céramique très basse fusion et un coefficient de dilatation thermique (CDT) adapté.

- autres méthodes :

Frittage d'une poudre d'alliage sur le revêtement réfractaire du MPU, usinage d'un plot métallique, électrodéposition d'or.

Procédé de mise en forme de l'infrastructure	Métal de l'infrastructure	Céramique utilisée
Feuille	-Base Pt : normale/renforcée -Base Au : normale/plissée -Renforcée	-Alumineuse Mac Lean -Feldspathique -CCM feldspathique
Coulée par cire perdue	-Alliage : Au, Au-Pd, Ni-Cr, Cr-Co -Titane -Au basse température de coulée	-CCM Feldspathique -Feldspathique basse fusion titane -Feldspathique basse fusion Au
Usinage	-Titane -Alliages classiques	-Feldspathique basse fusion titane -CCM Feldspathique
Électrodéposition	-Au pur	-Feldspathique basse fusion Au
Frittage	-Alliage Au, Ag, Pd	-Feldspathique classique

**Tableau 3** : Les céramiques avec support métallique. (31)

## b) Sans support métallique

Afin d'éviter les problèmes d'esthétique et de corrosion liés à l'utilisation d'infrastructures métalliques, les recherches se sont portées sur des matériaux de restauration « tout céramique ».

Procédé de mise en forme	Céramique Utilisée
Cuisson sur revêtement	- Feldspathique classique - Feldspathique haute teneur en leucite
Injectée : - Basse température - Haute température	- Cérestore <sup>®</sup> feldspathique - Empress <sup>®</sup> feldspathique spéciale
Coulée et vitrocéramisée	-Dicor <sup>®</sup> - Cerapearl <sup>®</sup>
Usinée : - Fraisage - Ultrasonore	- Cerec <sup>®</sup> feldspathique + vitrocéramique - Celay <sup>®</sup> vitrocéramique - Vita <sup>®</sup> Celay Alumina Blanks
Barbotine + frittage + infiltration	- Alumineuse

**Tableau 4** : Les céramiques sans support métallique. (31)

Cinq classes peuvent être distinguées en fonction de leur mise en forme :

- Cuisson sur revêtement :

La céramique sera frittée sur un MPU en revêtement spécifique compatible et chimiquement inerte. On pourra réaliser l'armature seule, ou directement l'intégralité de la couronne. Les principales indications sont les facettes, les inlays ou les onlays. Cette technique est abandonnée dans beaucoup de laboratoires compte-tenu de sa complexité, de son coût et la fragilité des pièces obtenues.

- Injectés dans un moule en matériau réfractaire :

Soit à basse température : technique permettant la réalisation d'armatures, par la technique de la cire perdue. Une céramique à l'état visqueux (Cerestore<sup>®</sup>) est injectée sous pression dans le moule. Puis on réalise un frittage secondaire.

Soit à haute température : la céramique Empress<sup>®</sup> est injectée à 1170°C. Le protocole de montée en température est long et très précis. Réalisation complète de la couronne, puis maquillage de surface, ou réalisation de la chape puis stratification avec une céramique adaptée.

- Coulée et vitrocéramisation :

Les maquettes des restaurations sont réalisées en cire, puis coulées en verre. Un traitement thermique de céramisation permet une dévitrification partielle du verre (précipitations de phases cristallines). Les principales indications sont les couronnes antérieures unitaires et les facettes.

- Usinées :

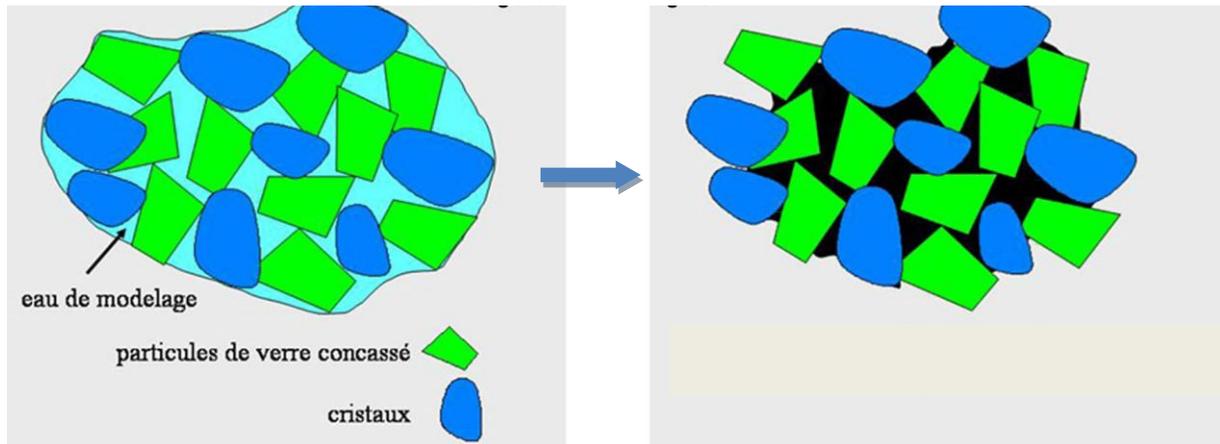
Le système Cerec<sup>®</sup>, existant depuis 1986, utilise un système d’empreinte optique qui permet d’éviter les étapes d’empreinte traditionnelle, de coulée, de réalisation des maquettes et de mise en revêtement. La restauration, inlay, onlay ou couronne, est fraisée dans un bloc de céramique préfabriqué, homogène et ne présentant pas de porosités. (*Fig. 3*)



**Figure 3** : Blocs Empress CAD<sup>®</sup> pour usinage, société Ivoclar Vivadent<sup>®</sup>.

- Barbotine, frittage et infiltration :

Le système In-Ceram<sup>®</sup> (Sadoun, 22, 106) comporte essentiellement une composition cristalline : 85% en poids de particules d’alumine de granulométrie spécifique. Le montage s’effectue au pinceau sur le duplicata du MPU avec la technique en barbotine (suspension de grains d’alumine dans l’eau). Une première cuisson permet le frittage des grains d’alumine à 1120°C. Un second traitement thermique consiste à infiltrer par du verre fondu le résidu de pores ouverts afin d’obtenir un matériau compact, exempt de défauts de mise en forme et possédant des propriétés mécaniques plus intéressantes. (*Fig.4*)



**Figure 4** : Illustration du principe de barbotine. (d'après DEJOU)

### 123 – Rôle des constituants

- *la silice  $SiO_2$  (52% à 61%)* : elle est caractérisée par une température de fusion élevée, une résistance chimique remarquable, un faible coefficient de dilatation thermique et une viscosité élevée à une température, s'opposant à la dévitrification. C'est le composant majeur de la matrice vitreuse de la céramique, mais on la retrouve également sous la forme cristalline de quartz en phase dispersée dans le verre. Le quartz constitue la charpente cristalline du produit fini, il lui donne sa résistance.
- *l'alumine  $Al_2O_3$  (11,5% à 15%)* : elle présente une résistance mécanique élevée. Sa très haute viscosité s'oppose également à la dévitrification. L'alumine participe également à la phase vitreuse, elle élève la température de ramollissement du verre, augmente sa tension superficielle, sa résistance mécanique et son indice de réfraction et diminue son hydro- solubilité. L'alumine peut également être présente sous forme cristalline dispersée provoquant une diminution de la translucidité du verre.
- *les oxydes modificateurs  $Na_2O$  et  $K_2O$  (10% à 17%)* : ils interviennent en sens contraire de la silice et de l'alumine, leurs résistances mécanique et chimique sont faibles, mais ils permettent d'abaisser la température de cuisson. Leur coefficient de dilatation thermique contribue à rapprocher celui des opaques de ceux des alliages. Ils jouent un rôle de dévitrifiant, ils diminuent la tension superficielle et la viscosité. Ils forment avec la silice et l'alumine les cristaux feldspathiques : l'orthose ( $K_2O, Al_2O_3, 6SiO_2$ ), l'albite ( $Na_2O, Al_2O_3, 6 SiO_2$ ) ou la leucite ( $K_2O, Al_2O_3, 4SiO_2$ ).

- *l'anhydride borique*  $B_2O_3$  (3% à 25%) : il agit comme fondant, sans diminuer la résistance chimique à la différence des oxydes modificateurs. Il est vitrifiant. Il diminue le CDT : par exemple de  $8,7 \cdot 10^{-6} \cdot ^\circ C^{-1}$  pour le verre ordinaire, il passe à  $3,3 \cdot 10^{-6} \cdot ^\circ C^{-1}$  pour le verre Pyrex®.
- *les oxydes de zirconium*  $ZrO_2$ , *de titane*  $TiO_2$  *ou d'étain*  $SnO_2$  : ils sont des opacifiants. Ils sont peu solubles dans le verre et du fait de leur indice de réfraction élevé, vont masquer l'infrastructure métallique. Ils sont introduits dans les opaques sous forme de grains de tailles variant de 1 à 10  $\mu m$ .
- *les colorants* :  $TiO_2$  : jaune,  $Fe_2O_2$  : marron,  $CoO$  : bleu,  $NiO$  : gris,  $V_2O_5$  : jaune. (86)
- *les agents fluorescents* : oxyde de cérium  $Ce_2O_3$ , oxyde de praséodyme  $Pr_2O_3$ , de dysprosium  $Dy_2O_3$ , de samarium  $Sm_2O_3$ .

## 124 – Propriétés physiques et mécaniques des céramiques

La céramique se présente sous la forme d'un matériau dur, rugueux s'il n'a pas subi de glaçage. Sa composition minéralogique n'est pas modifiée pendant la cuisson, dont l'effet est seulement de faire fluer la phase vitreuse et d'assurer sa liaison chimique avec la phase cristalline. Les défauts du matériau (fissures et porosités) expliquent sa fragilité.

### 1241 – Propriétés physiques

*-thermiques* : la structure des céramiques en fait des isolants thermiques (conductivité thermique de  $0,01 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot ^\circ C^{-1}$ ) (Tab.5). Leur coefficient de dilatation thermique (CDT) est adaptable en fonction de leur utilisation en modifiant la teneur en  $K_2O$  du verre.

Matériaux	Conductivité thermique (W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )
	Valeurs pour une température de 20 °C
Diamant	895-2300
Argent	429
Cuivre	401
Or	317
Aluminium (pureté de 99,9%)	237
Al-SiC	150-200
Carbone	129
Platine	71,8
Etain	66,8
Acier doux	46
Acier inoxydable (18% Chrome, 8% Nickel)	26
Titane	20
Quartz	6,8-12
Marbre	2,5
Verre	1,35
Eau	0,6
Bois de pin (parallèle aux fibres)	0,38
Bois de pin (perpendiculaire aux fibres)	0,15
Dihydrogène (gaz)	0,18
Laine	0,05
Laine de verre	0,04
Polystyrène expansé	0,03
Dioxygène (gaz)	0,027
Air (100 kPa)	0,0262
Terre (sèche)	0,75
Béton	1 à 2,1
brique (terre cuite)	0,3 à 0,98
Adobe (terre crue)	0,32
Liège	0,04 à 0,05
Pouzzolane	
Roseau (en panneau)	0,056
Mortier de chaux	0,87
Schiste	
Ardoise	

**Tableau 5** : Conductivité thermique de quelques matériaux.

*-électriques* : dans ces matériaux, le déplacement des charges électriques ne pouvant se faire que par diffusion ionique, les céramiques sont donc des isolants électriques.

*-optiques* : l'impression visuelle résulte de nombreux facteurs : surface, différentes couches, couleur et spectre de la lumière incident. Les rendus vont de l'opaque au translucide en fonction de la composition, de la nature chimique, de la taille des charges cristallines et des pigments répartis dans la phase vitreuse. Les propriétés optiques sont caractérisées par la réflexion, l'indice de réfraction, la fluorescence et la couleur.

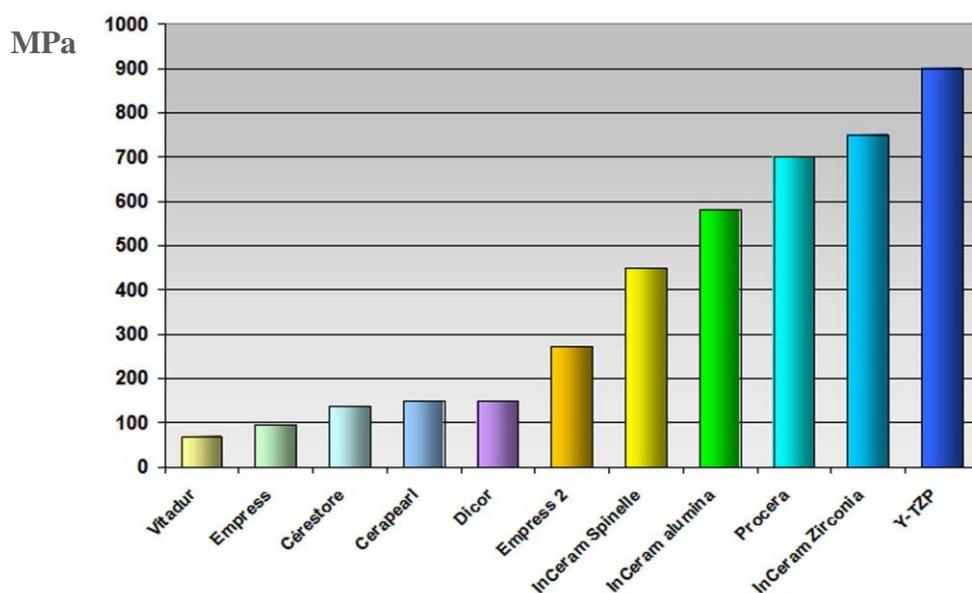
Les céramiques sont très résistantes en compression, nettement moins en traction et en flexion. Leur caractéristique principale est la rupture fragile, sans déformation plastique. Le tableau suivant présente les principales caractéristiques des céramiques conventionnelles (cosmétiques) et des tissus dentaires.

	Opaque	Céramique	Email	Dentine
Module d'élasticité (GPa)	95	60	80	20
Résistance à la rupture (compression) en MPa	1000	500	500	230
Résistance à la rupture (en tension) en MPa	130	60	7	60
Dureté Vickers VHN	410	380	320	70

**Tableau 6** : Propriétés mécaniques des céramiques conventionnelles, de l'émail et de la dentine. (96)

-*module d'élasticité* : il se situe, pour la céramique, entre 60 et 70 GPa, contre 70 à 90 GPa pour l'émail humain. Celui des alliages nobles est de 90 GPa, ce qui entraîne des contraintes de flexion au niveau des reconstitutions céramo-métalliques de grandes portées, avec des risques de fracture de la céramique. Concernant les alliages Ni-Cr ou Co-Cr, leur module d'élasticité est plus important, de 170 à 200 GPa, ce qui, dans ce cas, minimise les risques de fracture de la céramique.

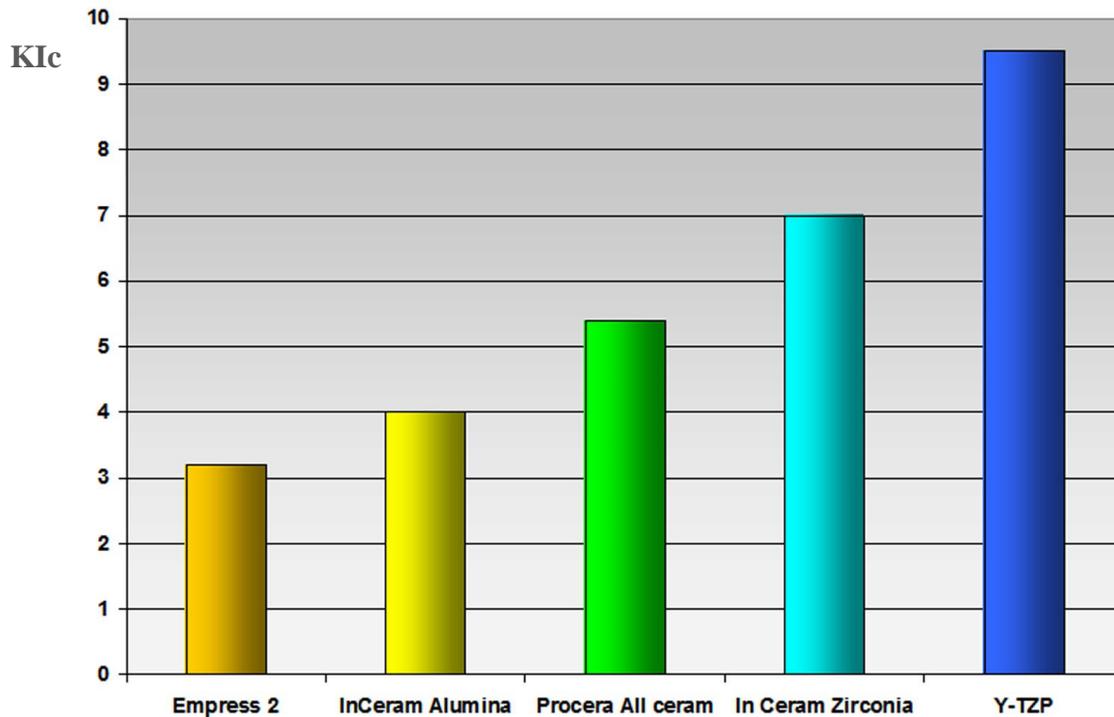
-*résistance en flexion* : la figure 5 présente les principales céramiques d'infrastructure.



**Figure 5** : Résistance à la flexion de quelques céramiques en MPa (d'après J. DEJOU).

-*résistance à la compression* : elle est égale ou supérieure à celle de l'émail : 350 à 500 MPa, jusqu'à 1000 MPa pour les céramiques alumineuses.

-*ténacité* : elle correspond à la résistance à la propagation d'une fissure. Or, Griffith a décrit la fracture d'une céramique comme résultant de la propagation d'une fissure à partir d'un défaut initiateur. La figure 6 présente les valeurs de  $KI_c$  (en MPa/M<sup>1/2</sup>) de quelques céramiques d'infrastructure.



**Figure 6** : Ténacité de différentes céramiques sans armature (d'après J. DEJOU).

-*dureté* : la dureté de la céramique est légèrement supérieure à celle de l'émail : 380 à 460 VHN contre 340 VHN (dureté Vickers). Ainsi, une reconstitution en céramique peut être traumatogène pour la dent naturelle antagoniste.

Le potentiel abrasif d'une céramique à l'encontre des surfaces antagonistes dépend de son état de surface et du manque d'homogénéité de sa structure. En effet, les microreliefs de surface peuvent agir comme abrasif contre la surface opposée (dent naturelle par exemple).

## 1243 – Facteurs influençant la résistance

La résistance mécanique des céramiques est directement fonction du nombre, et de la taille des défauts issus de la mise en œuvre, du montage de la poudre de céramique, de la cuisson, du glaçage....

*-taux de porosité* : il dépend de la distribution granulométrique et du mode de mise en forme de la pâte crue (compactage) et de la température de cuisson. Le compactage par vibration permet d'augmenter de 40% la résistance par rapport à une céramique non compactée. La cuisson sous vide fait passer le taux de porosité de 4% à 0,1%.

*-température et cycle de cuisson* : l'élévation de la température et de la durée de cuisson entraîne une augmentation de la résistance. Cependant, au-delà d'un certain seuil ou lors de la multiplication des cuissons, on assiste à une diminution des caractéristiques due à une dissolution dans le verre des phases cristallines dispersées.

*-contraintes internes* : elles résultent d'un différentiel de coefficient de dilatation thermique entre les différentes phases du matériau et le support (métal ou céramique d'infrastructure).

*-microstructures* : la résistance augmente avec la proportion de phase cristalline et avec la quantité d'interfaces verre/cristal et donc la dispersion de cette phase cristalline. L'état de surface et surtout les défauts de surface jouent un rôle important. Pour remédier aux défauts de surface, le glaçage thermique ou l'emploi d'une glasure permet en obturant les pores et en refermant les fissures d'améliorer les propriétés mécaniques des céramiques feldspathiques d'environ 400%. De plus, la glasure possédant un coefficient de dilatation thermique plus faible que celui de la céramique sous jacente, elle met la surface en compression.

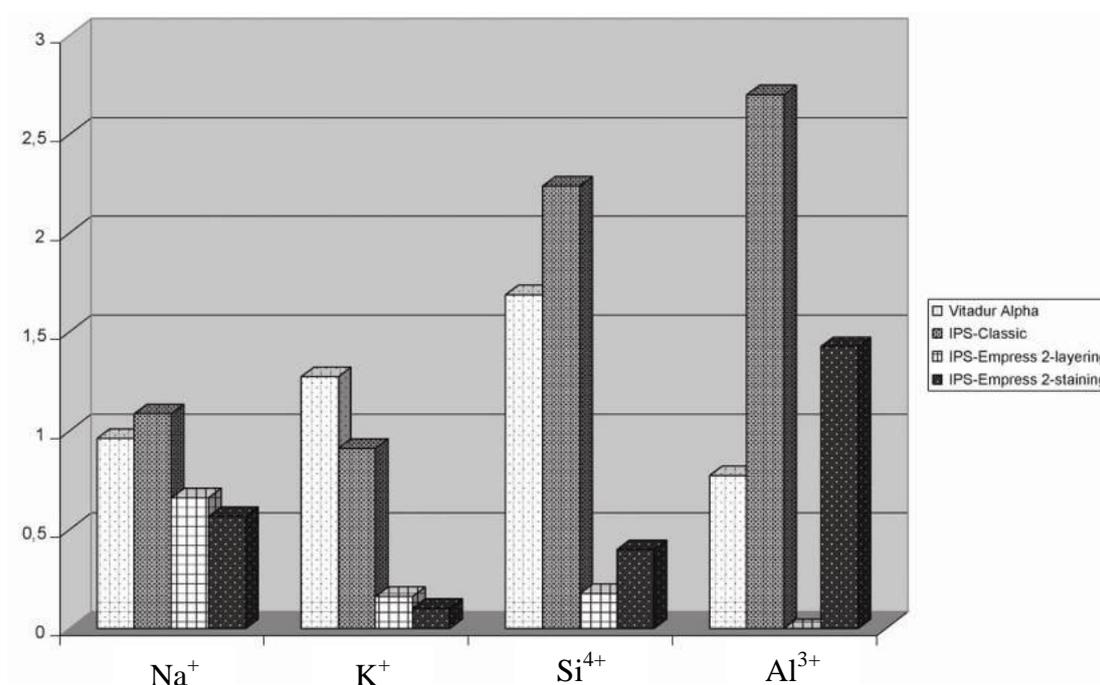
## **125 – Dégradation**

La stabilité chimique des matériaux céramiques est bien connue, et les effets secondaires en rapport sont faibles. Cependant, les variations dans la composition et dans le processus de mise en forme peuvent induire une réduction de la stabilité du matériau. Les conditions environnementales peuvent aussi influencer sur la corrosion des matériaux céramiques.

Il existe différentes méthodes pour tester la résistance chimique des matériaux céramiques. Les standards ISO et ADA utilisent une solution d'acide acétique à 4% pour accélérer la dégradation des céramiques. Le but de ces méthodes est de trouver la perte de poids des échantillons de céramique après l'exposition au milieu acide. **(141)**

La corrosion aqueuse des céramiques en milieu acide a pour conséquence la dissolution sélective d'ions alcalins par attaques des oxydes basiques ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ) (81). Une étude a été réalisée par Jakovac et coll. (58) et décrit la dissolution d'ions  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Al}^{3+}$  pour quatre céramiques commercialisées.

Les conditions environnementales locales et générales auront une influence sur la dégradation chimique. Localement, les valeurs de pH à la surface de la céramique ont tendance à augmenter, entraînant un accroissement de la perte de silice (parce que c'est un oxyde acide) de la phase vitreuse. Les ions alcalin-métalliques ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) sont, de loin, moins stables dans la phase vitreuse, que dans la phase cristalline. L'addition d'ions divalents comme le  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Ba}^{2+}$ , voire trivalent comme  $\text{Al}^{3+}$ , a montré une réduction des échanges ioniques. (Fig.7)



**Figure 7** : Principales valeurs de relargage ionique ( $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) en fonction de l'échantillon (58).

Selon Cheylan (18), le taux de dissolution d'une céramique feldspathique reste très faible :  $0.57 \cdot 10^{-2} \text{ mg/cm}^2/\text{jour}$  après immersion dans un bain d'acide lactique à 4% et à  $80^\circ\text{C}$  pendant 7 jours, ce qui correspond aux conditions d'une immersion en salive artificielle pendant 22 ans à  $22^\circ\text{C}$ . Les récentes études de Elshawy (26) portant sur le relargage ionique de blocs de céramique IPS Empress blocks® (Ivoclar Vivadent®) en solution de NaCl à 0.9% ou d'acide lactique à 1% à  $37^\circ\text{C}$  pendant 7 jours (Tab.7) ont montré une dissolution prépondérante des ions  $\text{K}^+$  et  $\text{Al}^{3+}$ .

	Al <sup>3+</sup>	K <sup>+</sup>
NaCl 0,9% pondéral	1,6	113
Acide lactique 1%	597	833

**Tableau 7** : Relargage ionique en  $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ . (26)

Les variations de pH, de la composition salivaire, l'usure et les charges mécaniques appliquées font de la cavité buccale un environnement versatile et agressif. Selon les recherches de Milleding et coll. (83), étudiant la corrosion de surface des céramiques, tous les matériaux céramiques exposés ont montré des preuves de changement de l'état de surface. Ces changements peuvent entraîner une diminution des propriétés mécaniques, une augmentation de la rugosité de surface, ce qui accroît la rétention de plaque bactérienne et l'usure de la dent antagoniste.

## 126 – Biocompatibilité, toxicité, allergie

La céramique alumineuse est l'un des matériaux les plus biocompatibles. La réaction après implantation dans les muscles est faible. Les macrophages, témoins de la persistance de l'irritation sont absents à long terme. Après implantation osseuse, à long terme, les résultats sont inconstants quand à la nature du tissu en contact : tissu fibreux, chondroïde ou os, mais aucune réaction irritative n'est observée. (89)

Les céramiques sont donc des matériaux bio-inertes : parfaite tolérance biologique, pulpaire et parodontale. Cependant, les problèmes de biocompatibilité peuvent ne pas être liés directement au matériau, mais à son état de surface. En effet, les défauts de surface, liés à un déficit de polissage après retouches, ou à un défaut de réalisation de l'étape de glaçure, représentent des zones de rétention et de propagation de la plaque dentaire et peuvent générer des problèmes parodontaux. (44)

En revanche, les céramiques à base de disilicate de lithium ne sont, elles, pas biologiquement inertes. Certaines études ont montré qu'elles provoquent une diminution de l'activité mitochondriale de 50% à 70%. Cependant, ces mêmes études ont démontré que ce risque diminuait rapidement avec le temps et restait négligeable si l'état de surface était correctement poli. Les études de Sjögren et coll. (113) portant sur 5 céramiques dentaires ont montré l'absence de cytotoxicité in vitro.

Plusieurs cas de granulomes ont été rapportés sur des sites ayant reçu l'implantation de matériau contenant de la silice. Aucun en rapport avec des prothèses dentaires. (18)

Principaux effets toxiques potentiels des composants usuels des céramiques dentaires :

- *Alumine*  $Al_2O_3$ : quelques cas de toxicité ont été rapportés chez l'homme.
- *Dioxyde de lithium*  $LiO_2$ : sous forme de disilicate, son passage en solution par échange ionique ne semble pas présenter de risque par rapport aux doses sérologiques thérapeutiques recommandées en médecine psychiatrique.
- $CaO$  : sous forme d'oxyde et de poussière, semble présenter un potentiel irritatif sur le poumon.

Sont considérés comme peu ou pas toxiques les ions des métaux suivants : le cérium, césium, magnésium, sodium, potassium, étain, titane, zinc et zirconium.

La revue de la littérature met en évidence l'absence de réaction allergique liée aux céramiques dentaires. (36, 47, 84)

Chez les prothésistes dentaires, l'exposition à la silice est considérée comme pouvant entrer dans la genèse de syndromes auto-immuns difficilement classables. Outre des polyarthrites, ils se manifestent, de façon très variable selon les cas, par des myalgies ou une asthénie musculaire, un phénomène de Raynaud, une sclérodactylie, des éruptions cutanées fugaces, un état subfébrile, de petits troubles hématologiques (anémie, leucopénie, hypergammaglobulinémie, élévation de la vitesse de sédimentation) et par la présence d'anticorps anti-acide désoxyribonucléique (ADN), voire d'anticorps antithyroïdiens. Cet ensemble est décrit sous le terme de maladie humaine à l'adjuvant (MHA). (40)

## 127 – Une céramique particulière : la zircone..

### 1271. Historique et généralités

Comme l'écrit Lebras (68) la zircone ou oxyde de zirconium est formée d'atome de zirconium. À l'état naturel il est présent sous forme de silicate de zirconium :  $ZrSiO_4$  (sable d'Alvit) ou d'oxyde (Baddeleyite) allié à différentes impuretés.

Le dioxyde métallique ( $ZrO_2$ ), a été identifié en 1789 par le chimiste Allemand Martin Heinrich Klaproth. La Baddeleyite est un minerai rare, découvert en 1892 au Sri Lanka par Joseph Baddeley. Ses principaux gisements se trouvent en Afrique du sud mais, sa rareté sous cette forme fait que les quantités produites ne suffisent pas à couvrir la demande. On exploite donc le sable zirconfère d'Australie, constitué à 67 % de silicate de zirconium.

## 1272. Sémantique

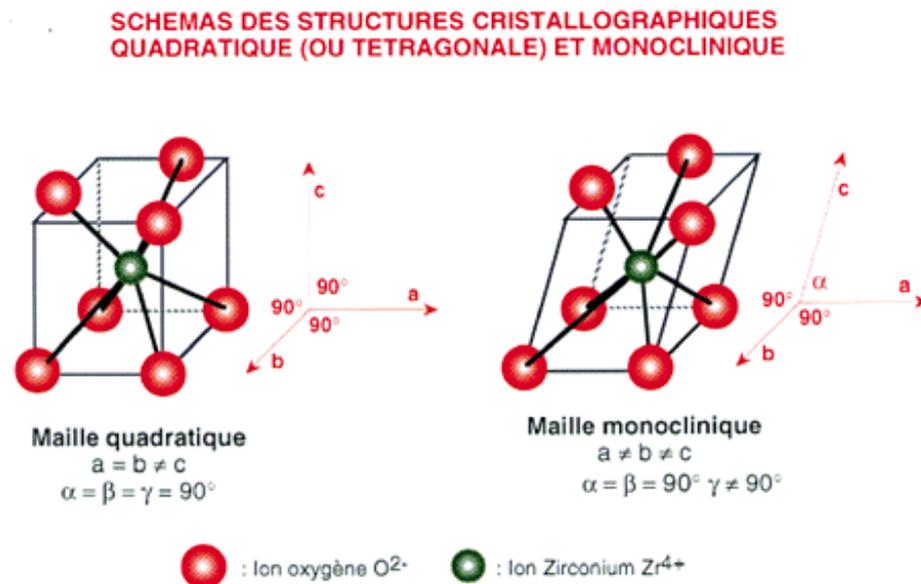
. Le nom du métal zirconium, de l'arabe Zargon (de couleur dorée), vient lui-même de deux mots persans Zar (or) et Gun (couleur). (14)

On remarquera qu'un abus de langage fait fréquemment employer les mots oxyde de zircon en lieu et place de dioxyde de zirconium.

Les américains le nomment zirconia.

## 1273. Cristallographie du dioxyde de zirconium

Les cristaux existent sous différentes formes (**Fig.8**) : monoclinique, quadratique (ou tétragonale) et cubique. Leur stabilité est dépendante des conditions de température, de pression, et d'environnement dans lesquelles ils se trouvent.



**Figure 8** : Structures cristallographiques du dioxyde de zirconium, d'après Mahiat. (73)

Mahiat (73) nous rappelle que la zirconie est un oxyde céramique polycristallin dans lequel de très fortes liaisons covalentes ou ioniques entre atomes assurent d'excellentes propriétés mécaniques et chimiques. La structure cristallographique de la zirconie explique ses propriétés particulières. En effet, suivant la température trois phases structurales existent (**Fig.9**) :

- Jusqu'à 1170 °C le matériau est stable. Sa structure cristalline est composée de tétraèdres à côtés parallélépipédiques (maille monoclinique).

- Avec l'augmentation de la température (de 1170 °C à 2370 °C) la zircone s'organise, avec des cristaux tétraonaux à angles droits. C'est la phase quadratique.
- A partir de 2370 °C apparaissent des cristaux cubiques ; c'est la phase cubique qui se maintient jusqu'au point de fusion à 2690 °C.
- 



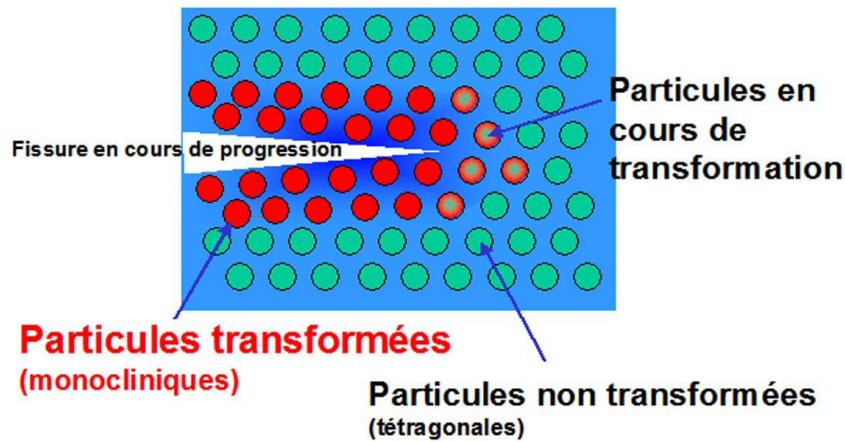
**Figure 9** : Modification des phases de la zircone en fonction des variations de température. (d'après J. DEJOU).

#### 1274. Implications

Ces phases vont déterminer les propriétés mécaniques de la zircone, comme l'explique Lebras (68). Les phases monocliniques et cubiques offrent de plus faibles propriétés mécaniques comparées à la phase quadratique. Celle-ci étant métastable on tente de la stabiliser par adjonction d'oxydes en faibles quantités (3 à 5 %). Les oxydes suivants : MgO, CaO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont utilisés, on parle alors de zircone partiellement stabilisée.

Cette dernière possède une propriété intéressante appelée « renforcement par microfissuration », liée à la différence de volume entre la phase monoclinique plus volumineuse de 3 à 5 % que la phase quadratique, et cette dernière. Le phénomène de renforcement par la transformation de phase a été découvert par le spécialiste anglais en thermodynamique R.C. Garvie. Ses travaux ont fourni la percée permettant d'obtenir du dioxyde de zirconium aux excellentes propriétés mécaniques.

Lors d'un apport d'énergie, à la pointe d'une fissuration par exemple, la phase quadratique se transforme instantanément en phase monoclinique stable et plus volumineuse (**Fig.10**). Ainsi l'énergie de propagation de la fissure est convertie et absorbée, arrêtant la progression de la fissuration. À mesure que le matériau prend du volume, la tension interne due à la compression se surimpose au point crucial de la fracture, ajoutant de la résistance et préservant finalement l'intégrité du matériau. (73) Seul le dioxyde de zirconium partiellement stabilisé à l'oxyde d'yttrium en phase tétraonale (Y-TZP (ZrO<sub>2</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3 mol %)) montre cette propriété physique exceptionnelle appelée « résistance par transformation ».



**Figure 10** : Propriété de résistance par transformation de phase de la zircone.  
(d'après J. DEJOU).

Ce procédé alloue à la zircone partiellement stabilisée un facteur d'intensité de contraintes critiques  $K_{Ic}$  de  $15 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  contre environ  $1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  pour une vitrocéramique. Cette particularité physique des zircons partiellement stabilisés par renforcement à l'oxyde d'yttrium permet d'obtenir des matériaux dont la résistance en flexion dépasse couramment les 1000 MPa.

### 1275. Classification et composition

Classification d'après Lebras (68) :

- **La zircone comme additif :**

Elle est employée pour renforcer l'alumine, c'est le cas du procédé Vita In-Ceram<sup>®</sup> Zirconia, qui produit des blocs de céramique pré-frittée ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  70 % et  $\text{ZrO}_2$  30 %) infiltrés de verre après usinage. La zircone améliore la ténacité mais peut contribuer à une chute de résistance mécanique. Si actuellement la zircone comme additif bénéficie du plus grand recul clinique en bouche (18 ans), elle n'est plus la technique la plus employée.

- **La zircone « pure » :**

La poudre de zircone est purifiée par des opérations de dissolutions / précipitations. Les impuretés doivent être éliminées avec généralement un solde de 0,5 % d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , le taux de  $\text{ZrO}_2$  devant être d'au moins 93,6 %.

La zircone a une résistance maximale lorsque l'on atteint sa densité maximale théorique de 6,1 qui correspond à un état sans porosité. On l'obtient en broyant la zircone en une poudre de granulométrie inférieure au micron, puis en compactant à chaud cette poudre dans des moules soumis à une pression isostatique de 1000 bars transmise par un fluide, c'est **la zircone HIP**

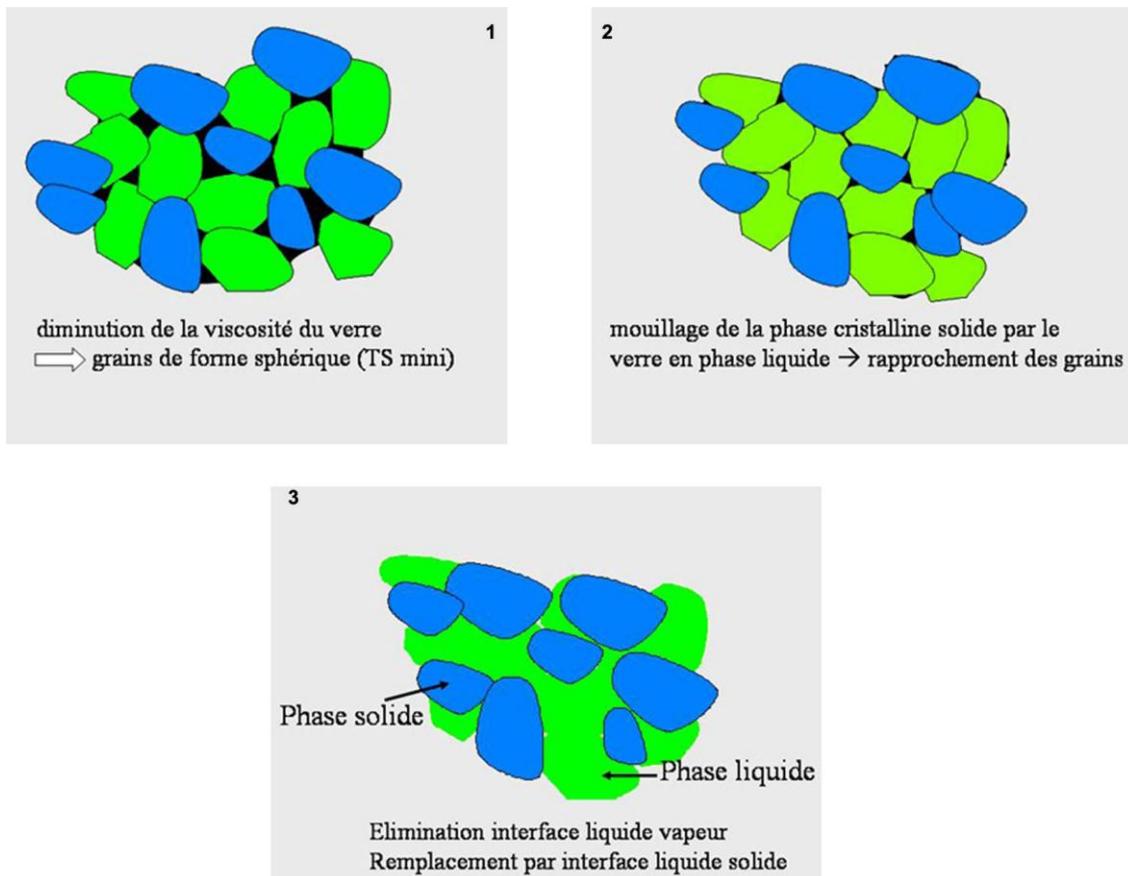
Hot Isostatic Pressing. Durant le frittage, entre 1400 et 1500 °C, il y a réarrangement, habituellement par contraction linéaire de 15 à 25 % (variable suivant la mise en œuvre) avec augmentation correspondante de la densité. Au final la contraction est de plus de 40%.

La très grande dureté de la zircone HIP ainsi obtenue exige un usinage par des machines-outils puissantes diamantées, et un temps de travail accru, néanmoins il n'y aura plus besoin de fritter la pièce prothétique avant le montage de la céramique cosmétique.

(Ex : DC-Zirkon<sup>®</sup>, zircone totalement frittée, stabilisée à l'oxyde d'yttrium et pressée thermostatiquement, KaVo Everest<sup>®</sup> « BIO ZH-Blank »)

### La zircone pré-frittée :

Pour palier cet inconvénient d'usinage des zircons HIP, des zircons pré-frittés plus *tendres* ont été mis au point. Le procédé est similaire à la zircone HIP, avec une température de chauffe moindre, afin d'éviter une densification totale. On parle alors de zircone pré-frittée, microporeuse, ou encore « *crue* ». C'est en fait une zircone sous forme polycristalline tétragonale (TZP) partiellement stabilisée à l'oxyde d'yttrium autrement nommée **Y-TZP**. Après la réalisation de l'usinage, la pièce est frittée entre 1300 et 1500 °C pendant 6 à 7 h, elle acquiert ainsi ses propriétés mécaniques terminales. Elle subira dans cette opération une contraction de 20 à 30 % qu'il convient de compenser en programmant efficacement les logiciels de CFAO (ex : Cercon<sup>®</sup>, Kavo Everest<sup>®</sup> Bio ZS-Blank : zircone partiellement frittée et stabilisée à l'yttrium, Lava<sup>®</sup> All Ceramic system, Procera<sup>®</sup> ...).



**Figure 11 :** Illustration du principe du frittage (d'après Dejou)

## 1276. Propriétés physiques des zircons

Elles englobent à la fois les propriétés mécaniques et optiques. La zircone HIP est remarquable sur ces deux points. Avec la résistance mécanique la plus élevée de tous les matériaux dentaires non métalliques, et une fiabilité la rendant quasiment sans défaut de par sa fabrication industrielle, elle est un matériau d'avenir.

**Les propriétés mécaniques** sont évaluées par la résistance initiale, la résistance à la propagation des fissures, la stabilité à long terme et la résistance à la corrosion.

❖ La résistance initiale :

Il existe des micro-défauts de structure de 1 à 10  $\mu\text{m}$  dans la céramique infiltrée ou même dans les céramiques TZP, ce qui modifie leurs propriétés. Il convient cependant d'évoquer la résistance globale du matériau. Pour l'In-Ceram<sup>®</sup> Zirconia elle est de 700 MPa, et supérieure à 1000 MPa pour les zircons TZP.

❖ La résistance à la propagation des fissures ( $K_{Ic}$ ) :

Pour Takagi et coll. (119), la zircone TZP renforcée par 3,5 % d'oxyde d'yttrium, et à grains moyens de 0,8  $\mu\text{m}$ , a un  $K_{Ic}$  de 8,4  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , un module d'élasticité de 200 GPa et une résistance en flexion de plus de 1000 MPa (qui diminue si l'on augmente la proportion d' $\text{Y}_2\text{O}_3$  jusqu'à 5 %).

Avec une zircone HIP, les valeurs sont supérieures :  $K_{Ic} = 9-10 \text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , et la résistance à la flexion est de 1200 MPa. (Tab.8)

Matériau	Résistance à la propagation des fissures $K_{Ic}$	Résistance en flexion statique
Zircone Y-TZP	8,4 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$	$\geq 1000 \text{MPa}$
Zircone HIP	9 à 10 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$	1200 MPa

**Tableau 8** : Comparaison des résistances en flexion et du facteur  $K_{Ic}$  d'une zircone Y-TZP et une zircone HIP. (119)

D'autres, comme Tinschert et coll. (120) obtiennent une résistance en flexion de 913 +/- 50,2 MPa pour la zircone TZP.

Il faut remarquer également que toutes les retouches au laboratoire ou au fauteuil induisent la formation de rayures, amorces potentielles de fissures. Il faudra donc s'abstenir de retoucher ces pièces. À plus forte raison s'il s'agit de la partie inférieure d'une connexion de bridge, zone soumise à des tensions très fortes.

Ainsi, selon Kosmac et coll. (61) des zircons TZP stabilisés à 3 % d'yttrium voient leur résistance en flexion et leur module de Weibull réduits lors de finition de surface à sec ou sous spray avec des instruments diamantés de 50 à 150 µm.

❖ La stabilité et la résistance à long terme :

D'après une étude de Sorensen et coll. (114), des échantillons de céramiques stockés durant une semaine dans l'eau, ont une solidité diminuée lors de la propagation des fissures. On définit cela par le terme de fissuration par contraintes de corrosion, engendrant la décomposition de la phase vitreuse.

Ainsi lors des tests, toutes les céramiques, excepté la zircone TZP (la HIP n'ayant pas été testée) ont présenté une diminution de 20 à 30 % de leur résistance.

Jung et coll. (59) ont évalué la diminution de résistance mécanique d'une vitrocéramique, d'une céramique feldspathique, d'une alumine et d'une zircone Y-TZP à 3 % d'oxyde d'yttrium à l'aide de tests de charge multi cyclique. La longévité des matériaux fut évaluée par un test en tension de moins de 40 ms, jusqu'à la fracture, et par un test en flexion 4 points. Là encore, la zircone TZP montra les meilleures aptitudes. Il n'y eut pas de perte de résistance sous 1300 MPa pour un contact en charge de 500 N et 10<sup>6</sup> cycles.

Geis Gersdorffite et coll. (38) ont déterminé la résistance statique en flexion et en fatigue de la zircone TZP et d'In-Ceram<sup>®</sup> Alumina infiltrée (Tab.9), par des tests en trois points, sur échantillons de 30\*5\*3 mm<sup>3</sup> avec des angles arrondis. La zircone fut entaillée à 62 +/- 0,6 µm, et l'In-Ceram<sup>®</sup> Alumina à 75 +/- 1,6 µm.

Matériau	Résistance en flexion statique avant test	Limite d'endurance en flexion après 10 <sup>6</sup> cycles
Zircone TZP	1016 MPa	480 MPa
In-Ceram <sup>®</sup> Alumina (VITA)	426 MPa	130 MPa

**Tableau 9** : Comparaison des résistances en flexion d'une zircone TZP et d'In-Ceram<sup>®</sup> Alumina. (38)

Pour Rountree et coll. (105), qui ont étudié les bridges Lava<sup>®</sup> tout céramique, sous 1,2 millions de cycles masticatoires avec 10 000 thermo-cycles (5/55 °C), chargés à 50 N, 24h après scellement, les valeurs sont de 979 +/- 245 N, et 1458 +/- 407 N pour des éléments de 3 et 4 unités.

Rosentritt et coll. (104) lors d'une recherche sur des bridges en céramique de 3 éléments à un intermédiaire de 10 mm, soumis à 6000 thermo-cycles et en charge de 50 N, ont obtenu une résistance en flexion de 992 N pour la zircone TZP, 387 N pour l'Empress 2<sup>®</sup>, et 334 N pour l'In-Ceram<sup>®</sup>.

Tinschert et coll. (120) ont réalisé des tests sur des bridges tout céramique, avec armatures uniquement ou chape recouverte de céramique cosmétique, et avec une taille de pilier définie, ainsi que des connexions à surface constante de 16 mm<sup>2</sup> (Tab.10). Ils ont trouvé comme valeurs de résistance à la fracture, avec des armatures seules, pour l'IPS Empress<sup>®</sup> 1047+/- 153 N, pour l'In-Ceram<sup>®</sup> Zirconia 1499+/- 155 N, et enfin pour la DC Zirkon<sup>®</sup> 1937+/- 124 N.

Ces valeurs se sont vues augmentées par l'adjonction de la céramique cosmétique : 1332+/- 131 N, 1692 +/- 262 N, et 2289 +/- 223 N.

Matériau	Résistance en flexion statique (armature seule)	Résistance en flexion statique (armature recouverte de céramique cosmétique)
l'IPS Empress <sup>®</sup>	1047+/- 153 N	1332+/- 131 N
In-Ceram <sup>®</sup> Zirconia	1499+/- 155 N	1692 +/- 262 N
DC Zirkon <sup>®</sup>	1937+/- 124 N	2289 +/- 223 N

**Tableau 10** : Comparaison des résistances en flexion d'une zircone TZP et d'In-Ceram<sup>®</sup> Alumina. (120)

En conclusion, les zircons TZP présentent des caractéristiques plus proches des zircons HIP, que des alumines renforcées à la zircone. Les propriétés mécaniques démontrées par les zircons TZP et HIP, permettent d'envisager des préparations moins mutilantes (similaires aux restaurations céramo-métalliques), et des connexions relativement esthétiques.

## 128 – Normes

Une norme est un document élaboré par un consensus, sous l'égide d'un organisme de normalisation, par l'ensemble des acteurs d'un marché : producteurs (fabricants de matériaux dentaires) utilisateurs (chirurgiens dentistes, prothésistes dentaires...), laboratoires de recherche, organisations professionnelles (ADF...).

Trois organismes déterminent le niveau de normalisation :

- au niveau international, l'ISO (International Organisation for Standardization)
- au niveau européen, le CEN (Comité Européen de Normalisation)
- au niveau national, l'AFNOR (Association française de normalisation)
- 

La norme ISO 22112:2005 spécifie la classification, les exigences et les méthodes d'essai relatives aux dents en polymères synthétiques et aux dents en céramique fabriquées pour être utilisées dans l'art dentaire.

L'ISO 6872:2008 spécifie les exigences et les méthodes d'essai correspondantes relatives aux céramiques dentaires pour les restaurations fixes tout céramique, céramo-métalliques et des prothèses dentaires.

L'ISO 9693:1999/Amd 1:2005 spécifie les exigences et les méthodes d'essai pour les matériaux céramiques dentaires traités par coulage ou usinage, et pour les céramiques convenant pour être utilisées dans la fabrication des restaurations dentaires métallo-céramiques, ainsi que les exigences et les méthodes d'essai pour la structure composite. Les exigences de la présente Norme internationale s'appliquent aux matériaux métalliques et aux céramiques lorsqu'ils sont utilisés ensemble et que la conformité ne peut être revendiquée pour les matériaux métalliques seuls ou pour les céramiques seules.

## **13 – Les Résines acryliques**

La résine acrylique est le matériau le plus répandu pour la confection des prothèses amovibles. (69)

### **131 – Définitions**

Ce sont des résines synthétiques macromoléculaires, appartenant à la grande famille des matières plastiques. On utilise le plus souvent des mélanges de polymères (copolymères) permettant, d'une part de renforcer la résistance mécanique et la résistance thermique et, d'autre part, de diminuer l'absorption hydrique. (92)

La formulation chimique de base de la résine acrylique pour prothèse amovible est le polyméthyle méthacrylate (PMMA). Les réactions de polymérisation conduisent, à partir de la répétition d'unités monomériques (MMA), à la formation de molécules complexes (macromolécules) de poids moléculaire élevé : les polymères. (28)

Ces matériaux peuvent être moulés sous l'action de contraintes thermiques : ils sont alors dits thermodurcissables, et permettent la réalisation de différentes pièces prothétiques. Ils peuvent également être polymérisés à froid, par activation chimique : chémodurcissables. (92)

### **132 – Composition, rôle des constituants**

Le matériau se présente sous forme de *poudre* et de *liquide*.

### 1321 – Liquide

Instable, volatile, inflammable et toxique, il se compose essentiellement du monomère : *le méthacrylate de méthyle*.

Il comprend aussi :

- *des hydroquinones ou du pyrogallol (1% max)* : inhibiteurs de polymérisation destinés à éviter la polymérisation spontanée par l'oxygène, la lumière, ou la chaleur.
- *du divinyl-bunzène ou du glycol di méthacrylate* : molécules à deux liaisons polymérisables autorisant la constitution d'un réseau macromoléculaire tridimensionnel (polymères annulaires ou cross-linked). Il permet de relier les chaînes de polymères entre elles.
- *du dibutyl-phtalate* : sert de plastifiant. Il accélère la dissolution du polymère dans le monomère et diminue le temps de ramollissement, en neutralisant les liaisons secondaires qui empêchent les molécules de glisser les unes sur les autres.

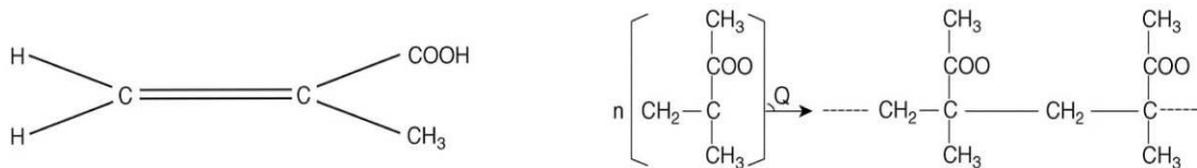
### 1322 – Poudre

Elle est composée de :

- *polyméthacrylate de méthyle* : sous forme de sphérules de diamètre variable (entre quelques 1/100 et quelques 1/10 de millimètres). Il est obtenu par agitation vigoureuse du monomère dans un milieu non polymérisable. (Eau et savon, talc et gélatine...)
- *acrylate d'éthyle* : copolymères
- *peroxyde de benzoyle ou tri-N-butyle borane* : initiateur de polymérisation, capable de donner les radicaux libres, par coupure, sous l'effet de la chaleur ou par activation thermique. Il ne s'agit pas d'un catalyseur à proprement parler car on le retrouve dans la formule du produit fini.
- *sulfures ou oxydes de fer, cobalt, et graphite* : pigments colorants
- *oxyde de zinc (ZnO) dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>)* : opacifiant, car le PMMA seul est transparent (plexiglas)
- *fibres synthétiques colorées* : simulent les capillaires gingivaux

## 133 – Polymérisation

Schématiquement, l'addition du monomère sur le pré polymère, en présence d'un initiateur et d'un activateur, provoque une réaction de polymérisation (**Fig.12**).



**Figure 12** : Acide méthacrylique et polymérisation du méthacrylate de méthyle par chauffage (78).

Celle-ci consiste en une série de réactions chimiques où la macromolécule (le polymère) se forme à partir d'une seule molécule : le monomère. On assiste à une polymérisation par addition, ou polymérisation radicalaire.

Elle fait intervenir trois étapes :

- *initiation (amorçage de la réaction)* : elle est assurée par la décomposition (thermique, chimique ou photochimique) d'un composé qui donne des radicaux libres. La phase d'initiation correspond à l'activation du monomère par les radicaux libres ainsi formés.
- *propagation* : cette phase correspond à l'addition successive des unités de monomère sur la partie active de la chaîne moléculaire de croissance.
- *termination* : cette phase correspond à la disparition des centres actifs de la chaîne macromoléculaire. (28)

En pratique, les molécules de peroxyde de benzoyle (l'initiateur de polymérisation), sont dissociées par apport d'énergie thermique, ou par activation chimique. Les radicaux ainsi activés ouvrent les doubles liaisons. Chaque molécule de méthacrylate activée constitue un centre propageur, entraînant l'ouverture en chaîne d'autres doubles liaisons. Le caractère exothermique de la réaction l'active encore, prenant l'allure d'une véritable explosion. (92)

Le rapport poudre-liquide : le monomère doit imprégner la poudre modérément. Après 10 minutes, il doit subsister de la poudre en excès. Tout surdosage du monomère entraîne un retrait de prise supplémentaire, par augmentation du taux de réticulation.

## 134 – Propriétés mécaniques et physiques des résines acryliques.

### 1341 – Propriétés mécaniques

- dureté Vickers : 18 à 22 VHN, 16 à 18 VHN sous forme chémo-polymérisable
- module d'élasticité : 2400 à 3500 MPa
- limite élastique : 27,5 MPa
- résistance à la traction : 60MPa
- résistance à la compression : 75MPa
- résistance en flexion : 1 à 3 MPa
- résistance à la fatigue : plus élevée de 50% par rapport aux polyvinyliques.
- absorption d'eau : de par sa nature moléculaire polaire, la résine est hydrophile. L'absorption d'eau s'effectue toutefois lentement. La résine absorbe en fait 1 % de son poids, ce qui correspond à une dilatation linéaire d'environ 0,23 %. Le temps nécessaire pour atteindre la saturation dépend de l'épaisseur de la prothèse considérée. En moyenne, une prothèse partielle en résine acrylique immergée dans l'eau à température ambiante se sature complètement en près de 17 jours. (28)

Ces valeurs faibles sont encore minorées :

- si le cycle de cuisson est raccourci
- si l'épaisseur est faible
- si la résine est poreuse
- si elle a absorbé trop d'eau
- si les contraintes thermiques au polissage ont été excessives

Les propriétés mécaniques sont améliorées :

- par un haut degré de polymérisation
- par adjonction de glycol di-méthacrylate, permettant d'obtenir une réticulation tridimensionnelle.

### 1342 – Propriétés physiques

- *coefficient de dilatation thermique* :  $81 \times 10^{-6} . ^\circ\text{C}^{-1}$ . En comparaison, le plâtre est à  $11 \times 10^{-6} . ^\circ\text{C}^{-1}$ , expliquant les distorsions lors du refroidissement simultané du moule et de la prothèse ; et la dentine à  $8,6 \times 10^{-6} . ^\circ\text{C}^{-1}$ , l'émail  $11,4 \times 10^{-6} . ^\circ\text{C}^{-1}$ .

- *conductivité thermique* :  $0,2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , soit environ 50 à 100 fois moins qu'un alliage métallique, avec toutes les conséquences négatives d'une faible transmission des variations thermiques par une base prothétique en polyméthacrylate de méthyle : perturbation de l'extéroception, épithélialisation réduite, ostéogénèse également diminuée, troubles de la salivation...
- *optique* :  
 Indice de réfraction : 1,49, proche des dents (entre 1,5 et 1,6)  
 Transparence : est excellente, transmission de 90 % de la lumière Incidente et des UV jusqu'à 250 nm.  
 Possibilités de coloration et pigmentation du matériau

### 135 – Dégradation

Les PMMA thermoformés présentent une bonne résistance aux fluides buccaux. Leur dégradation résulte essentiellement d'une fatigue mécanique et thermique, voire de l'absorption hydrique. Plusieurs types de réactions peuvent conduire à une modification de la structure initiale des polymères, libérant des composés qui peuvent remettre en cause la biocompatibilité des résines acryliques. Le monomère résiduel entraîne des réactions allergiques, que nous décrirons plus tard.

Deux types de vieillissement sont distingués :

- *vieillissement physique* : il correspond à tout phénomène d'évolution irréversible du matériau non induit par une modification chimique des macromolécules. Il est lié à la disparition des plastifiants, à l'absorption des solvants, aux contraintes mécaniques. Cheylan et coll. (18), soulignent que ce type de vieillissement est plus fréquent que le vieillissement chimique.
- *vieillissement chimique* : il regroupe des mécanismes entraînant une altération macromoléculaire par coupure des chaînes, par réticulation des chaînes initialement linéaires, par réaction au niveau des groupes latéraux. Dans la résine, des radicaux libres de peroxyde de benzoyle subsistent. En présence d'oxygène, ces radicaux peuvent déclencher des réactions d'oxydation en chaîne provoquant la rupture des liaisons au sein du polymère. (13) Les facteurs de ce type de vieillissement sont : les radiations solaires (photo dégradation), l'élévation de température, les constituants salivaires, les modifications de pH (peroxydes alcalins des produits d'entretien). Esclassan et coll. en 2004, ont montré que les P.A.P. en résine plus anciennes sont plus perméables que des prothèses récentes. (29)

## 136 – Biocompatibilité, toxicité, allergie

### 1361 – Mécanismes de l'allergie

Les allergies de la muqueuse buccale sont extrêmement rares ; en revanche, elles sont très souvent incriminées, notamment par le patient. Cette faible fréquence s'explique par des conditions de sensibilisation peu favorables dans le milieu buccal tant sur le plan immunologique qu'anatomique. La cavité buccale est baignée par la salive, qui assure un lavage continu et facilite l'élimination des agents irritants et sensibilisant potentiel, et joue un rôle chimique neutralisant en raison de son pH légèrement acide.

Par ailleurs, la vascularisation extrêmement riche de la muqueuse buccale permet une dispersion et une absorption rapide de l'allergène ; en revanche, l'absence de couche cornée augmente le pouvoir d'absorption et la rend plus fragile. Les cellules de Langerhans, primordiales dans les phénomènes allergiques retardés, sont peu abondantes dans la muqueuse buccale normale ; les protéines porteuses capables de coupler les haptènes sont également moins nombreuses dans la muqueuse buccale que dans la peau.

Les manifestations allergiques de la muqueuse buccale selon leurs mécanismes physiopathologiques sont soit *immédiats* : les urticaires de contact ; soit *retardés* : les eczémas de contact. Les réactions observées chez les patients sont peu nombreuses et en général mineures, alors que les allergies professionnelles chez les dentistes et les prothésistes sont régulièrement rapportées et touchent essentiellement les mains. (84)

Il n'existe pas d'allergie au polyméthacrylate de méthyle en tant que tel, mais à certains de ses constituants :

- les colorants, oxydes métalliques et colorants organiques, surtout quand ils sont incorporés après pré polymérisation.
- les plastifiants
- le pyrogallol (anti oxydant)
- les amines utilisées comme activateurs des résines chémopolymérisables.

Le diagnostic différentiel doit toujours être fait, pour ne pas confondre :

- avec des réactions chimio toxiques, attribuables au monomère résiduel
- avec une pathologie liée à une mauvaise hygiène : candidose en particulier
- avec tous les troubles inflammatoires et traumatiques que peut entraîner l'inadaptation des prothèses. (92)

L'allergie ou hypersensibilité à l'instar du choc anaphylactique vrai est une réaction immunologique en trois temps :

- une phase de contact entre l'organisme et l'allergène
- une phase d'incubation
- une phase de second contact entre la substance allergénique qui déclenche alors la réaction allergique. Les deux premiers temps passent souvent complètement inaperçus. Localement, les signes cliniques d'une réaction allergique peuvent parfois être semblables à ceux d'une réaction d'irritation (érythème, œdème). L'allergie comporte toujours une notion de système immunologique activé par une exposition préalable. C'est ce qui la différencie du choc anaphylactique et de l'irritation qui, elle, se définit comme une "réaction inflammatoire localisée à une application unique ou à l'application répétée ou continue d'une substance, sans mise en cause d'un mécanisme immunologique".

Dans de nombreuses situations, les substances sont antigéniques, mais non immunogéniques : ce sont des haptènes. Leur liaison avec une protéine porteuse leur confère les propriétés immunogéniques. La notion de terrain allergique de l'individu est importante. (69)

De nombreux facteurs jouent un rôle dans l'évaluation des effets biologiques secondaires des matériaux prothétiques. Le type, la forme, le contour, l'étendue de la prothèse, les médicaments pris par le patient, le taux de flux salivaire, la xérostomie, l'hygiène buccale ainsi que la qualité de l'adaptation et de la fonction de la prothèse constituent des conditions pouvant affecter les réactions locales en plus de celles causées par les matériaux eux-mêmes. (44)

### 1362 – Risques pour le patient

D'une manière générale, le PMMA est biocompatible. Toutefois, nous pouvons constater chez certains patients des réactions toxiques et des réponses allergiques liées à la présence de monomère de méthylmétaacrylate de méthyle chez des individus déjà sensibilisés, spécialement avec les prothèses n'ayant pas subi une polymérisation suffisante. Plus le taux de résidus de monomère est élevé, plus le risque de réactions allergiques est important. Ces réactions ont tendance à apparaître rapidement après la pose de la prothèse.

Les résines thermo polymérisées sont bien tolérées par le système gingival, alors que les résines polymérisées à froid, c'est-à-dire auto polymérisables, provoquent plus souvent des réactions gingivales du fait de la concentration en monomère résiduel plus élevée.

Ainsi, dans le cadre d'une réparation de prothèse amovible en bouche utilisant de la résine auto polymérisable, il faut prendre les précautions nécessaires pour protéger les muqueuses du monomère. Toutefois, les réactions d'intolérance restent exceptionnelles et doivent être prouvées par des tests cutanés.

Des traumatismes physiques causés par des prothèses mal adaptées ou des défauts d'hygiène peuvent également engendrer des réactions locales ayant les mêmes manifestations cliniques. L'intrados des prothèses en résine constitue un milieu favorable à la prolifération de *candida albicans*. De plus, dans le cadre de prothèses mal adaptées, on peut observer une inflammation. Cette dernière modifie la perméabilité tissulaire et favorise la pénétration de *candida albicans* en profondeur dans la muqueuse palatine. (69)

Depuis la suppression de la vulcanite (matériau anciennement utilisé en prothèse amovible, composé de gutta-percha et de caoutchouc vulcanisés, auxquels sont ajoutés du soufre et de la silice), les allergies de contact sont devenues rares. La responsabilité des résines acryliques dans les stomatites des porteurs de prothèse amovible (supérieure chez les femmes de plus de 50 ans) est controversée. Cette allergie est considérée comme exceptionnelle. Théoriquement sont allergisants les monomères : MMA et les adjuvants de polymérisation, inhibiteurs et initiateurs (peroxydes de benzoyle, hydroquinones, pyrogallols).

Mais d'autres allergènes peuvent être accusés (des plastifiants comme les phtalates, le formol ou des agents de texture prévenant le craquellement). Les pigments sont exceptionnellement en cause : les sels de cadmium, bien qu'à l'origine de fréquent test positif probablement d'origine irritative, ne sont pas responsables en général d'allergies de contact. L'usage des résines polymérisées à chaud rend peu probable le contact d'un monomère sensibilisant avec la muqueuse buccale. Responsable de phénomènes irritatifs précoces, ces monomères libres sont rapidement dilués en bouche. Toutefois, en vieillissant, la résine peut acquérir des propriétés sensibilisantes ou s'imprégner d'allergènes médicamenteux ou de produits d'hygiène. En réalité, les symptômes attribués à ces prothèses surviennent rarement tardivement après de nombreux mois ou années d'usage d'une prothèse bien tolérée. Celle-ci peut alors devenir responsable de signes subjectifs (brûlure linguale ou palatine) isolés ou s'accompagner d'une stomatite. Ailleurs, c'est une stomatite érythémateuse simple sans symptôme qui est dépistée.

C'est à l'occasion de manifestations précoces, de 6 à 48 heures après la mise en place d'une nouvelle prothèse, problème réglé ensuite par changement de matériaux ou recuisson de la prothèse, que l'on met le plus souvent en évidence le rôle d'un allergène. Il s'agit en général de rougeurs diffuses de la muqueuse buccale, parfois d'érosions, plus rarement avec une diffusion régionale de type d'œdème facial. L'épreuve du vernis isolant est, dans ce cas, utile. Les réparations des prothèses utilisant une polymérisation à froid souvent incomplète sont à risque d'irritation autant que d'allergies. Les stomatites sous-prothétiques sont bien plus souvent en rapport avec d'autres étiologies. Notamment les produits adhérents pouvant contenir des substances allergisantes. (47)

## 1363 – Risques pour le personnel

Les résines acryliques sont des résines thermoplastiques utilisées dans le milieu médical et paramédical. Les prothésistes et les chirurgiens-dentistes peuvent se sensibiliser aux acrylates contenus dans les résines. (40) Il en résulte des cas de plus en plus nombreux de dermatites de contacts qui répondent la plupart du temps à un mécanisme allergologique plus que d'irritation. (28) Dans une étude introspective de 1975 à 1998, Kanerva et coll. ont observé 630 dermatoses professionnelles chez les professionnels dentaires : 70,6 % ont été de type allergique, 161 dermatoses ont été en rapport avec le méthacrylate de méthyle, toutes détectées après 1981 dont 87 % ont été de type allergique. Tucker et Beck ont rapporté, entre 1983 et 1998 440 tests cutanés positifs aux 30 sous-types de méthacrylates de méthyle, soit une prévalence de 3,1 %. Les lésions cutanées consistent en d'importantes pulpites digitales souvent chroniques, des pouces et des index, ou des dermatites kératosiques, fissurées et très douloureuses. (36)

Le risque d'apparition d'effets indésirables liés aux résines acryliques s'avère plus important pour l'équipe soignante que pour les patients. Les prothésistes travaillant sans gants ce type de matériau développent des allergies de contact, des conjonctivites, des eczémas mais aussi des sécheresses cutanées associées ou non à des fissures de la peau. Enfin, selon l'étude de Meding, rapportée par Grégoire et coll., les réactions cutanées au MMA s'avèrent être 20 % plus importantes chez les femmes que chez les hommes. (44)

### **137 – Normes**

L'ISO 22112:2005 spécifie la classification, les exigences et les méthodes d'essai relatives aux dents en polymères synthétiques et aux dents en céramique fabriquées pour être utilisées dans l'art dentaire.

L'ISO 10139-1:2005 spécifie les exigences relatives aux propriétés physiques, aux méthodes d'essai, au conditionnement, au marquage et aux instructions du fabricant concernant les produits souples pour intrados de prothèses dentaires amovibles utilisables à court terme.

L'ISO 10139-2:2009 spécifie les exigences afférentes à la souplesse, à l'adhésion, à l'absorption d'eau et à la solubilité dans l'eau des produits souples pour intrados de prothèses dentaires adaptés à un usage à long terme. Elle traite également des exigences relatives à leur conditionnement, à leur marquage et à leur mode d'emploi. Ces produits peuvent également être utilisés pour les prothèses maxillo-faciales.

L'ISO 20795-1:2008 établit la classification des polymères et des copolymères pour base de prothèses dentaires et en spécifie les exigences. Elle spécifie également les méthodes d'essai à utiliser pour déterminer la conformité à ces exigences. De plus, elle définit les exigences relatives à l'emballage et au marquage des produits ainsi qu'aux instructions à fournir pour l'utilisation de ces produits. Par ailleurs, elle s'applique aux polymères pour base de prothèses dentaires pour lesquels le fabricant revendique que le produit dispose d'une résistance au choc améliorée. Elle spécifie également l'exigence et la méthode d'essai correspondantes à utiliser.

L'ISO 20795-1:2008 s'applique aux polymères pour base de prothèses dentaires tels que ceux qui sont énumérés ci-après:

- poly (esters d'acide acrylique);
- poly (esters d'acide acrylique substitués);
- poly (esters de vinyle);
- polystyrène;
- caoutchouc modifié de poly (esters d'acide méthacrylique);
- polycarbonates;
- polysulfones;
- poly (esters d'acide diméthacrylique);
- polyacétals (polyoxyméthylène).

## **14 - Les matériaux métalliques**

Plusieurs métaux et alliages sont utilisés en prothèse dentaire. Ils permettent la réalisation de reconstitutions fixées unitaires ou plurales, d'armatures pour prothèse fixée recouverte de matériau cosmétique ainsi que de châssis de prothèse amovible. L'éventail de choix de matériaux est large, allant du métal pur, par exemple le titane, à l'alliage de plusieurs métaux. Ce large choix implique des différences notoires de comportement, il est donc nécessaire d'avoir une bonne connaissance des matériaux pour faire le meilleur choix en fonction de l'indication et du patient.

### **141 - Alliages à base de métaux précieux**

#### 1411 – Composition et classification

Les alliages pour coulée peuvent se classer de différentes manières, mais la classification la plus utilisée est celle de l'American Dental Association (ADA). La classification ADA distingue 3 groupes d'alliages en fonction de leur composition (**137**) :

- les alliages « high noble » : doivent contenir au moins 25% en masse d'or et au moins 60% de métaux nobles quels qu'ils soient (or, palladium, platine). La plupart des alliages d'or utilisés depuis les années 1970 se classent dans cette catégorie. (**Tab.11**)
- les alliages « nobles » : doivent contenir au moins 25% de métal noble, sans minimum pour l'or.
- les alliages « base métal » : contiennent moins de 25% de métal noble, sans autre spécification concernant leur composition.

	%Au	%Pd	%Pt	%Ag	%Cu	%Other
<b>High noble</b>						
Au-Pt-Pd-Ag	78.00	12.00	6.00	1.20		1 Fe; <1 In, Sn, Ir
Au-Cu-Ag-Pd I	77.00	1.00		13.54	7.95	<1 Zn, Ir
Au-Cu-Ag-Pd II	60.00	3.75		26.70	8.80	<1 Zn, In, Ir
Au-Pt-Pd	86.00	1.95	10.00			2 In; <1 Ir
Au-Pd-Ag-In	40.00	37.40		15.00		6 In; 1.5 Ga; < 1 Ir
<b>Noble</b>						
Au-Cu-Ag-Pd III	46.00	6.00		39.50	7.49	1 Zn; <1 Ir
Pd-Cu-Ga		75.90			10.00	6.5 Ga; 7 In; <1 Ru
Ag-Pd		53.42		38.90		7 Sn; <1 Ga, Ru, Rh
Pd-Ga-Au	2.00	85.00				10 Ga; 1.1 In; <1 Ag, Ru
Pd-Ag-Au	6.00	75.00		6.50		6 In; 6 Ga; <1 Ru

**Tableau 11** : Composition des principaux alliages « high-noble » et « noble » en % pondéral, selon Givan. (42)

L'ADA a aussi établi un classement des alliages en fonction de leurs propriétés physiques. Elle distingue ainsi 4 types d'alliages :

Désignation ADA	Classification selon dureté	Limité d'élasticité en MPa	Déformation en %
Tendres (soft)	Classe I	<140	18
Moyens (medium)	Classe II	140-200	18
Durs (hard)	Classe III	201-340	12
Extra-durs (extra-hard)	Classe IV	>340	10

**Tableau 12** : Classification des alliages en fonction de leurs propriétés physiques, selon Wataha. (137)

Si ce classement peut se justifier par domaine d'application (reconstitution unitaire, plurale, massive ou d'infrastructure), il apparaît que la notion de résistance mécanique est un paramètre restrictif. (87)

- Les alliages dits « *High noble* » :

Les alliages « High noble » peuvent être divisés en plusieurs catégories : ceux à base d'or et de platine (Au-Pt), or et palladium (Au-Pd) et or-cuivre-argent (Au-Cu-Ag). Les 2 premières catégories conviennent pour des restaurations coulées massives ou des chapes de coiffes céramo-métalliques, la dernière ne peut convenir que pour des couronnes coulées, à cause de sa forte teneur en argent et en cuivre. (42, 138) En effet, la température de liquidus de l'alliage est proche de celle de cuisson de la céramique.

-les alliages *Au-Pt* sont les plus récents dans la catégorie des « High noble », ils ont été mis au point pour éviter l'utilisation du palladium (Pd), dont le cours a connu une forte hausse et dont la biocompatibilité a été sujette à controverse entre 1995 et 1998. Ils sont généralement renforcés par une phase de Zn dispersée ou parfois d'argent. Leur résistance à la corrosion dépend essentiellement des conditions de mise en œuvre au laboratoire.

-les alliages *Au-Pd* sont un type commun d'alliage « High-noble », utilisés pour la confection de couronnes coulées et d'infrastructures. On peut leur ajouter de l'argent (Ag) pour améliorer leurs propriétés mécaniques. De structure monophasée, sa couleur est blanche. La résistance de ces alliages à la corrosion est importante en milieu biologique, même à un pH faible.

-les alliages *Au-Cu-Ag* sont présents depuis longtemps dans l'histoire de la dentisterie. Ces alliages sont généralement jaunes, de structure monophasée. Ils sont donc facilement coulés et brasés.

- Les alliages dits « *Noble* » :

Les alliages « nobles » n'ont pas de teneur minimum requise en or, mais ils doivent contenir au moins 25% de métal noble (Au, Pd ou Pt). On retrouve plusieurs groupes d'alliages : à base d'or, de palladium et d'argent. (133)

-les alliages *Au-Cu-Ag-Pd* : sont une variation de l'alliage « High noble » mais avec moins d'or. Ces alliages ont toujours une structure simple.

-les alliages *Pd-Cu* : sont utilisés pour les couronnes coulées et les couronnes céramo-métalliques. Ils contiennent habituellement du gallium (Ga) qui diminue la température du liquidus et qui améliore la liaison métal-céramique et augmente la résistance. La présence de cuivre dans leur composition peut entraîner des changements de propriété pendant la cuisson de la céramique, mais un bon protocole de laboratoire permet d'éviter ces désagréments. Les alliages palladium-cuivre (Pd-Cu) ont, la plupart du temps, une structure multi-phasée. Leur résistance à la corrosion dépend spécifiquement de la composition et de la manipulation de ces alliages. Leur module d'élasticité est le plus haut parmi les alliages d'or et de palladium.

-les alliages Pd-Ag : ils peuvent avoir des compositions relatives très variables : de 26 % de Pd et 60 % Ag, à 70 % Pd et 20 % Ag. La résistance à la corrosion varie en fonction des compositions, et en particulier diminue lorsque le pourcentage d'argent augmente (**16**). Ces alliages sont la plupart du temps polyphasés et peuvent être utilisés pour des couronnes coulées ou des couronnes céramo-métalliques si le risque de reflet vert de la porcelaine par l'argent a été pris en considération.

Dans l'ensemble, les alliages nobles ont une température de solidus assez élevée, ce qui reflète une part importante de palladium dans leur composition (cf. *Annexe V*). Les alliages Au-Cu-Ag-Pd font exception : leur solidus est trop bas pour qu'ils puissent être utilisés comme chapes de coiffes céramo-métalliques. Les alliages nobles peuvent être de couleur jaune ou plus souvent blanche (présence de palladium). La résistance à la corrosion des alliages nobles, dépend de la microstructure et de la présence de cuivre et d'argent.

#### 1412 – Rôle des constituants

Les propriétés et la structure finale de l'alliage sont influencées par certains éléments, même présents à des concentrations inférieures au 1/1000<sup>ème</sup>. Il est donc important de connaître en détail la composition de l'alliage. L'argent, le cuivre, le ruthénium, l'indium, le fer, le manganèse, le zinc, le tantale, l'étain, le gallium, le niobium. Ces métaux sont ajoutés en proportions variables aux métaux de base (Au, Pd). (**42**)

*L'or (Au)* : présente une excellente résistance à la corrosion, il est un des rares éléments sur terre à l'état natif. Il confère à l'alliage sa ductilité et augmente sa densité. Sa température de fusion est de 1064 °C. Il se combine avec le cuivre pour durcir l'alliage et lui donne une couleur jaune.

*Le palladium (Pd)* : rôle similaire à celui du platine. Très peu actif chimiquement, il augmente la dureté et la température de fusion de l'alliage (cf. *Annexe V*). Il participe aussi à sa résistance à la corrosion. Il diminue la densité de l'alliage. Il blanchit l'alliage plus que tout autre constituant (il suffit de 5 à 6 % de palladium pour le blanchir complètement).

*Le platine (Pt)* : augmente la dureté et, additionné à l'or, il améliore encore la résistance à la corrosion. Son utilisation est limitée car il élève le point de fusion et l'écart entre liquidus et solidus ce qui nuit à la coulabilité (cf. *Annexe V*, diagramme de phase), au-delà de 12 %. Il blanchit l'alliage. Il permet d'accommoder le CDT de l'alliage avec celui des céramiques.

*L'argent (Ag)* : contribue à la ductilité de l'alliage. L'argent tend à blanchir l'alliage. Il diminue sa densité, et le durcit en association avec le cuivre. Il se corrode en présence de soufre.

*Le cuivre (Cu)* : augmente la résistance mécanique et la dureté de l'alliage. Il diminue sa densité, il abaisse le point de fusion de l'alliage et tend à lui donner une couleur rougeâtre, corrigée par la présence d'argent. Le cuivre diminue la résistance à la corrosion de l'alliage, son utilisation doit donc être limitée.

*Le ruthénium (Rh)* : diminue l'hétérogénéité de l'alliage. C'est un affineur de grain. Il durcit l'alliage en présence de platine.

*L'iridium (Ir)* : une micro-addition de l'ordre de 0,005 % provoque une germination homogène des alliages, c'est un affineur de grain. Il durcit l'alliage en présence de platine.

*Le gallium (Ga), l'indium (In), l'étain (Sn)* : abaissent le point de fusion de l'alliage mais abaissent la résistance à la corrosion.

*Le zinc (Zn)* : il blanchit l'alliage et joue un rôle passivant. Il abaisse la température de fusion et diminue la densité de l'alliage. En présence de platine, le zinc durcit l'alliage.

### 1413 – Propriétés physiques et mécaniques

Les caractéristiques principales des alliages précieux (*Noble et High-Noble*) sont rassemblées dans le tableau 13 :

Norme	Alliages dentaire précieux à couler				Alliages dentaire pour restaurations céramo-métalliques		
	ISO 1562	ISO 8891			ISO 9693		
Type d'alliage	Base Au	Base Au	Base Au-Ag	Base Ag	Base Au	Base Au-Pd	Base Pd
Densité (g.cm <sup>-3</sup> )	15.5	14	12	10.7	18.5	14	11.5
Intervalle de fusion (°C)	880-940	860-910	910-990	960-1030	1080-1200	1140-180	1120-160
Température de coulée	1000	1000	1100	1200	1350	1450	1450
CET					13-15		
Dureté Vickers VHN	250-280	210-300	170-230	190-210	160-210	200-250	260-330
Module d'élasticité	95-100	95	95-100	100	100	115-125	120
Limité d'élasticité en MPa	600-700	500-800	430-530	450	300-500	430-650	525-725
Allongement à la rupture	12	8	16	14	6-14	15-25	17-34

**Tableau 13** : Propriétés physiques et mécaniques des alliages précieux. (87)

D'autre part, la conductivité thermique est de l'ordre de  $250 \text{ W.m}^{-1}.\text{°C}^{-1}$ , c'est-à-dire près de 500 fois celle de la dent, 250 fois celle de l'émail, et 10 fois celle de l'amalgame qui est de  $23 \text{ W.m}^{-1}.\text{°C}^{-1}$ . Les valeurs assez élevées peuvent être agressives pour un inlay ou une couronne sur dent pulpée, mais représentent un avantage pour une prothèse amovible car ils permettent une stimulation thermique au palais.

#### 1414 – Aptitude à la liaison céramo-métallique selon le type d'alliage

La liaison céramo-métallique se fait par l'intermédiaire d'une couche d'oxydes de surface. Si un alliage doit être utilisé en tant que chape d'une restauration céramo-métallique, plusieurs propriétés doivent être précisées. La couleur ainsi que l'épaisseur de l'oxyde de l'alliage doivent être prises en considération. Les alliages à haute teneur en or ont un oxyde relativement clair qui peut être facilement masqué par l'opaque. De manière générale, les couches d'oxydes épaisses augmentent le risque de défaut de liaison céramo-métallique. Les fêlures et fractures sont liées au fait que les oxydes sont plus cassants et fragiles que l'alliage et la céramique. De plus, les forces occlusales sont souvent concentrées dans cette couche d'oxydes. Les alliages à base d'or et de palladium (Au-Pd) ne possèdent pas naturellement une couche d'oxydes suffisante à leur surface en raison de leur nature noble. Il faut ajouter des éléments comme l'indium, le gallium ou l'étain, en faible quantité, pour provoquer l'apparition d'une couche d'oxydes, qui, malgré cet ajout, reste fine. Ces éléments, essentiels à la liaison céramo-métallique, risquent d'être éliminés lors de la coulée, si les procédures sont mal respectées.

Par ailleurs, les alliages précieux ne doivent pas être réutilisés sans addition d'une quantité suffisante d'alliage neuf (**2, 43, 56, 133**). Viennot et coll. (**127**) ont montré que les procédures de coulée pouvaient faire varier les propriétés d'adhérence à la céramique et de résistance à la corrosion.

L'extension relative entre le métal et la céramique revêt une grande importance pour la liaison céramo-métallique. L'alliage et la céramique se dilatent lors de la cuisson et se contractent lors du refroidissement. La solution de choix est d'utiliser une céramique ayant un coefficient d'expansion thermique légèrement supérieur à celui de l'alliage (**7**). La plupart des alliages dentaires ont un C.E.T. compris entre  $13,5$  et  $17 \times 10^{-6}.\text{°C}^{-1}$ . Les C.E.T. des céramiques traditionnelles varient entre  $13$  et  $14 \times 10^{-6}.\text{°C}^{-1}$ , mais celui des nouvelles céramiques peut différer (**20**). Par ailleurs, l'écart entre les deux C.E.T. de la céramique et de l'alliage ne doit pas être trop important : on considère qu'une différence de  $0,5$  est correcte.

Babel et coll. (**5**) ont évalué l'importance du frettage à hauteur de  $10 \%$  de la force de la liaison céramo-métallique (soit de l'ordre de  $7 \text{ MPa}$ ).

Les alliages utilisés pour les restaurations céramo-métalliques doivent avoir une température de fusion compatible avec la température de cuisson de la céramique. Parce qu'ils sont composés de plusieurs éléments, les alliages ont, non pas une température de fusion, mais un intervalle de température entre la fusion des premiers éléments (solidus) et la fusion de l'ensemble de l'alliage (liquidus).

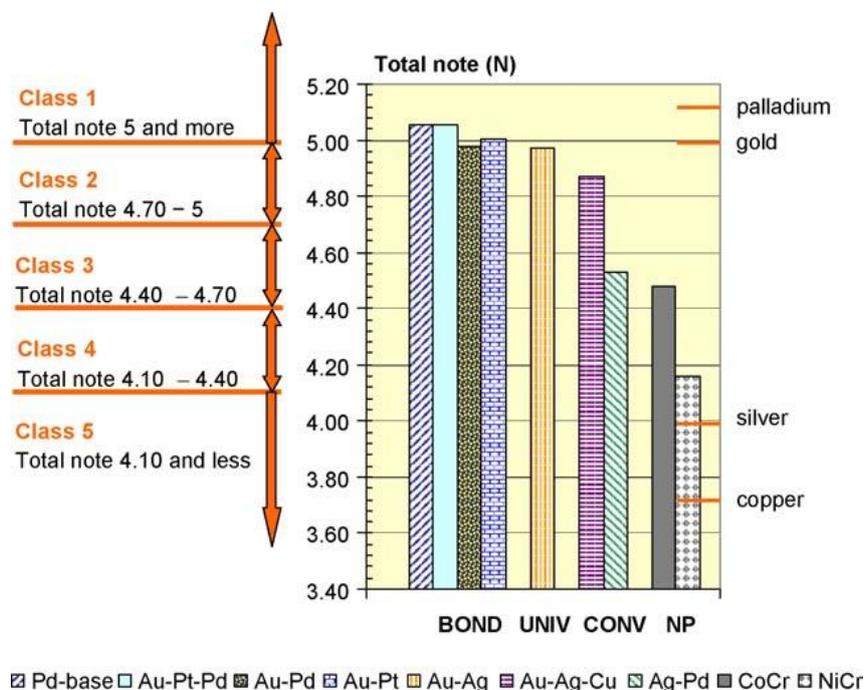
Pendant les étapes de cuisson de la céramique, voire de brasure, il est impératif de ne pas dépasser la température du solidus de l'alliage. La littérature recommande de rester à 50°C en deçà du solidus de l'alliage.

### 1415 – Corrosion

Les principaux métaux contenus dans les alliages nobles et de haute noblesse sont résistants à la corrosion (125). La présence de cuivre ou d'argent dans l'alliage peut entraîner une corrosion à chaud de l'alliage (ternissure). Les additions mineures destinées à modifier les propriétés mécaniques ou physiques ont une influence réelle sur la résistance à la corrosion de l'alliage (26). Il est donc nécessaire de vérifier le sérieux des contrôles réalisés par le fabricant (44, 99).

Les alliages nobles représentent la classe privilégiée en termes de comportement électrochimique. Ils sont quasi inaltérables dans les conditions du milieu buccal (124). Chez un patient présentant des restaurations en métal noble, les phénomènes de corrosion sont en principe inexistant. Lorsque d'autres restaurations doivent être réalisées, il est important de rester homogène dans les métaux utilisés. (121)

Une étude visant à établir une classification des alliages dentaires en fonction de leur résistance à la corrosion a été réalisée par Manaranche et coll. en 2007. (74)



**Figure 13** : Corrosion des alliages dentaires, système de classification. (74)

Les alliages nobles à base de Pd et Au-Pt-Pd sont les plus résistants à la corrosion, même plus résistants que l'or pur (**16**). Il est intéressant de noter (**Fig.13**) que certains alliages nobles ont une note globale inférieure à celle de métaux de base (Pagalin 2<sup>®</sup>, Ag-Pd : 4,283, Xeradur<sup>®</sup>, Cr-Co : 4,603) Autre exemple, selon AL-HITY (1) : IPS 96<sup>®</sup> (Au-Pt-Ag) est moins résistant in-vitro à la corrosion qu'IPS 30<sup>®</sup> (Co-Cr).

#### 1416 – Biocompatibilité, toxicité, allergie

Un matériau et ses produits de dégradation sont dits biocompatibles s'ils ne provoquent aucune réaction toxique, mutagène, cancérigène, allergique ou inflammatoire. Si quelques cas d'hypersensibilité de contact cutanés ont été répertoriés avec des alliages riches en or et les sels de leurs métaux constitutifs, aucune réaction de la muqueuse buccale à l'égard des alliages à haute teneur en or n'a été mise en évidence au cours d'une étude in vivo. (**87**)

De manière générale, les alliages ayant la proportion la plus élevée en or présentent le meilleur comportement vis-à-vis de la corrosion, alors que les alliages ayant le pourcentage le plus élevé en argent donnent des résultats plus défavorables (**26, 138**). L'or n'est pas cytotoxique, avec des résultats similaires à la céramique. (**21, 43**)

Les alliages nobles ont le plus faible taux de dissolution (**135**). Toutefois, la libération de cuivre et de zinc est souvent mise en évidence (**111, 113, 135**), essentiellement pour les alliages ternaires or-cuivre-argent (Au-Cu-Ag). La dissolution d'argent ou de cuivre apparaît augmenter lorsque leur proportion dans l'alliage est supérieure ou égale à celle de l'or ou du platine (**26**). Dans une moindre mesure, le gallium et l'étain sont relargués par les alliages à base de palladium (**16, 118**). On trouve aussi en faible quantité du platine, du palladium et de l'iridium. Il faut noter que ce sont essentiellement les éléments d'addition des alliages à haute teneur en métaux nobles qui subissent une dissolution partielle (**41, 132**), et plus particulièrement les alliages destinés à la céramisation. Ces éléments sont libérés à des doses bien inférieures à celles apportées par les sources naturelles (**71**). Les sensibilisations allergiques provoquées par les alliages nobles sont rares (**36**).

La revue de la littérature semble présenter quelques cas, mais dont la pertinence apparaît influencée par des facteurs tels que l'hygiène buccale et la prise de médicaments (**111**). Il n'existe à ce jour aucune démonstration des propriétés cancérogènes des alliages dentaires en bouche, par contre, ce risque existe pour les prothésistes, en contact avec des poussières de métaux (**41**). Le choix d'un alliage noble doit privilégier les compositions à haute teneur en or, platine et palladium (**117, 123, 132**), au détriment des alliages de moindre noblesse à forte proportion de cuivre ou d'argent (**1, 19**).

## 142 - Alliages à base Ni, Cr et Co

Aussi appelés « base metal » selon la classification A.D.A, ou non nobles (Identalloy)

Deux grandes classes peuvent être distinguées : les alliages à base de nickel et de chrome (Ni-Cr), et les alliages à base de cobalt et de chrome (Co-Cr). (43)

### 1421 – Composition et classification

Des 1979, Burdairon et Degrange proposaient de les classer en trois groupes :

- Les alliages nickel-chrome-fer contenant, comme éléments d'addition, du bore, du manganèse et du fer.
- Les alliages nickel-chrome contenant de l'aluminium et du molybdène, avec parfois des additions de béryllium, de titane, de tantale et de tungstène.
- Les alliages nickel-chrome riches en nickel, contenant du silicium et du bore.

En l'absence de classification officielle de ce type d'alliage, il est possible de proposer plusieurs types de classifications, fondées sur : (80)

- la composition :

-Ni-Cr-Fe : version primitive

-Ni-Cr-Mo-Be : pour la coulabilité, surtout en chape de CCM

-Ni-Cr-Mo : majorité des alliages utilisés en prothèse fixée

-Co-Cr-Mo : pour les chapes avec basse teneur en carbone et pour la PAP

-Co-Cr-W : pour les chapes uniquement

- l'utilisation spécifique de l'alliage (*Tab.14*) :

-pour la coulée conventionnelle

-pour la technique céramo-métallique

-pour les bridges collés (surtout les alliages Ni-Cr-Mo-Be)

-pour la prothèse amovible partielle

-pour les implants

- certaines propriétés spécifiques :

-résistance à la corrosion et à l'oxydation à haute température : influence de la teneur en chrome et molybdène

-aptitude au mordançage (pour les ponts collés)

-propriétés mécaniques (par exemple, ductilité des alliages pour la PAP obtenue par une teneur en carbone et silicium réduite)

Alliages à base de cobalt	Éléments majeurs (>10%)	Éléments mineurs (<10%)
Couronnes, inlays	Cobalt, chrome	Molybdène, nickel, fer
Armatures céramisées	Cobalt, chrome, tungstène, molybdène	Cuivre, silicium, gallium, aluminium, nickel, tantale, ruthénium
Infrastructure pour prothèse amovible	Cobalt, chrome, nickel	Molybdène, tantale, manganèse, gallium, silicium, carbone, tungstène
Alliages à base de nickel		
Couronnes, inlays	Nickel, chrome	Fer, molybdène, silicium, manganèse, bore, cuivre
Armatures céramisées	Nickel, chrome	Molybdène, fer, silicium, manganèse, béryllium, bore, aluminium, yttrium, étain

**Tableau 14** : Compositions chimiques générales des alliages non précieux à base Ni, Cr, Co selon l'indication clinique. (18)

• **Alliages nickel-chrome (Ni-Cr) :**

C'est du fait du faible coût relatif du nickel, comparé à l'or, que les alliages de nickel-chrome ont commencé à être utilisés pour des restaurations fixées unitaires ou plurales et des infrastructures de prothèses amovibles, à partir de 1960. Outre l'avantage financier, les alliages nickel-chrome ont de meilleures propriétés pour l'utilisation en tant que chape de restauration céramo-métallique (137). Les propriétés mécaniques sont supérieures à celles des alliages précieux (133). Ces valeurs permettent de diminuer l'épaisseur du support métallique laissant plus de place pour le matériau cosmétique, tout en conservant des propriétés mécaniques adéquates. De plus, le coefficient d'expansion thermique (C.E.T.) des alliages nickel-chrome est proche de celui des céramiques ce qui permet d'éviter les fractures durant les cycles de cuisson et de refroidissement (101).

## • Les alliages cobalt-chrome (Co-Cr)

En 1907, Haynes a déposé un alliage de cobalt chrome sous le nom de « stellite<sup>®</sup> ». Plus tard, il ajouta du tungstène et du molybdène pour augmenter la dureté et la résistance à l'abrasion. En 1909, Erdle et Prange des laboratoires « Austenal<sup>®</sup> » ont développé les alliages cobalt-chrome-tungstène (Co-Cr-W) et cobalt-chrome-molybdène (Co-Cr-Mo) pour des usages dentaires. L'alliage cobalt-chrome-molybdène a été appelé « Vitallium<sup>®</sup> », en 1932. A la fin des années 30, Venable et Stuck ont mené une série d'études sur les alliages disponibles à l'époque, dont ce « nouveau » cobalt-chrome-molybdène, afin de déterminer les effets électrochimiques sur les os et les tissus environnants. Ils ont trouvé que le « Vitallium<sup>®</sup> » avait une meilleure résistance aux fluides corporels et pas d'effet sur les tissus autour. **(101)**

### 1422 – Rôles des constituants

- pour les alliages nickel chrome :
  - *le béryllium* : améliore la coulabilité en abaissant la température de fusion de l'alliage (cf. Annexe V : diagrammes de phase), c'est aussi un affineur de grain, il améliore la liaison céramo-métallique du nickel-chrome. Il est désormais interdit dans les alliages (cancérogénicité).
  - *le chrome et le manganèse* : améliorent la résistance à la corrosion.
  - *le molybdène* : diminue le coefficient d'expansion thermique (C.E.T).
  - *l'aluminium* : augmente la dureté.
  - *le carbone* : pour les infrastructures de P.A.P., augmente la dureté et la résistance à la flexion, mais réduit la ductilité. **(101)**
  
- pour les alliages chrome cobalt :
  - *le chrome* : améliore la résistance à la corrosion et au ternissement, ne doit pas être présent à plus de 29% au risque de fragiliser l'alliage.
  - *le cobalt* : augmente le module d'élasticité et la résistance à la flexion à des niveaux plus importants que le nickel-chrome.
  - *le molybdène* : diminue le coefficient d'expansion thermique et augmente la résistance à la corrosion.
  - *le tungstène* : augmente la résistance à la corrosion.
  - *le nickel* : augmente la ductilité et diminue la dureté de l'alliage.
  - *le silicium, le manganèse, le carbone et le fer* : peuvent être retrouvés dans la composition des chrome-cobalt. Ces éléments interagissent avec le carbone pour former des carbures qui peuvent précipiter aux joints de grains et modifient ainsi les propriétés mécaniques de l'alliage en les améliorant.

• Physiques :

- *intervalle de fusion*) : entre 1250 et 1450°C. Ce qui est supérieur aux alliages à base d'or (860 à 1250°C) et équivalent aux alliages à base de palladium : 1130 à 1320°C. L'intervalle de fusion des alliages de nickel est en règle générale inférieur à celui des alliages à base de chrome. Ceci est dû à la présence de bore, de béryllium et de gallium, éléments mineurs pouvant être additionnés aux alliages à base de nickel. En quantité trop importante, ils peuvent diminuer la température du solidus au-dessous de 1150°C ce qui constitue une limite inférieure à observer pour éviter la déformation des armatures lors des cycles de cuisson de la céramique. Les valeurs élevées de l'intervalle de fusion imposent le recours à des revêtements spéciaux à liants de phosphates ou de silicates d'éthyle, capables de résister à des températures de cuisson de l'ordre de 900 à 1000°C et aux fortes températures des alliages lors de la coulée. De même, les moyens classiques de coulée des alliages d'or conventionnels (chalumeaux air-gaz ou fontes électriques) ne permettent pas d'obtenir la fusion de ces alliages non-nobles. On a ainsi recours à des chalumeaux utilisant l'oxygène avec du butane, du propane, ou de l'acétylène, ou mieux encore, pour limiter toute pollution des alliages par des résidus de combustion, à la fonte par induction. Dans ce dernier cas, on tend à protéger le métal en cours de fusion par un gaz inerte, en général de l'argon, ou par une atmosphère raréfiée. (80)

- *CET* coefficient d'expansion thermique linéaire moyen, entre 25°C et 600°C, allant de 13,9 à  $14,8 \times 10^{-6} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ .

-*le retrait de coulée* peut atteindre théoriquement 2 à 2,3 %, mais est plus faible en pratique compte tenu des interactions entre le métal en fusion et le revêtement. Ce retrait est supérieur à celui des alliages nobles (de 1,2 à 1,5 %). Mais, l'addition en faible quantité d'éléments, comme le bore, le silicium, le béryllium, qui abaissent l'intervalle de fusion, contribue à diminuer la valeur du retrait de coulée, qui peut descendre à 1,15 % pour des adjonctions de 2 % de bore et de 3,5 % de silice.

- *conductivité thermique* : pour le nickel-chrome (70 % de nickel et 30 % en chrome)  $0,034 \text{ cal.cm}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{K}^{-1}$  ou  $14,2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Ce qui est deux fois plus faible que celle des alliages nobles.

- *masse volumique* : de  $7,7$  à  $8,8\text{g.cm}^{-3}$  pour les nickel-chrome et chrome-cobalt, et de  $14$  à  $18,8\text{g.cm}^{-3}$  pour les alliages nobles. Il faut tenir compte de cette propriété pour les opérations de coulée. En effet, la pression d'injection exercée sur l'alliage en fusion est la résultante de la force centrifuge de la fronde, du volume d'alliage utilisé et de la masse volumique de cet alliage. Par conséquent, pour maintenir une pression d'injection suffisante et assurer un remplissage complet du moule, il faudra soit utiliser une quantité plus grande d'alliage non précieux, soit augmenter la force centrifuge fournie par la fronde.

• Mécaniques :

- *limite d'élasticité* : les alliages à base de nickel présentent une large étendue de valeur : de 255 à 430MPa. Cela s'explique par les différences de composition et le rôle très important joué par les éléments d'addition.

- *module d'élasticité* : les alliages cobalt-chrome et cobalt-chrome-nickel sont les plus rigides (valeur la plus élevée du module d'élasticité), suivis par les alliages nickel-chrome-béryllium (80 % de la valeur des alliages à base de cobalt) et par les alliages à base d'or : 40 % à 50 % de la valeur des alliages à base de cobalt. Les alliages à base de palladium possèdent un comportement intermédiaire. Ainsi, avec les alliages non nobles, il est possible d'obtenir des éléments prothétiques très rigides avec des épaisseurs nettement plus faibles qu'avec les alliages à base d'or.

- *allongement permanent* : les alliages de nickel pour réalisation de chape de CCM sont généralement plus ductiles que les alliages à base de cobalt pour la PAP. Cependant, pour ces derniers, les développements se sont orientés vers une augmentation de la ductilité par un contrôle précis de la teneur en molybdène et carbone. Ces alliages peuvent avoir des valeurs d'allongement atteignant les 10 %. En cas de déformation d'un crochet, il est possible de le resserrer sans risque de le casser.

- *dureté* : les alliages à base de cobalt sont généralement plus durs que les alliages à base de nickel.

Toutes ces propriétés sont fortement dépendantes des conditions d'élaboration par fonderie. Cette procédure associe un ensemble de phénomènes comme la solidification, la refusion et éventuellement les traitements thermiques. Tous ces phénomènes interfèrent sur la microstructure et les propriétés mécaniques des pièces coulées. (43)

### 1424 – Aptitude à la liaison céramo-métallique

La qualité de la liaison céramo-métallique dépend de trois modes d'interaction entre l'alliage et la céramique :

- *la mouillabilité* de la céramique à la surface de l'alliage. On obtient un meilleur étalement de la céramique par une oxydation préalable de l'alliage.
- *la nature de la liaison* aux interfaces entre céramique, oxydes de surface et métal.

- *l'ancrage de la céramique* dans les rugosités de surface de l'alliage et la mise en compression de la céramique à l'interface due à une différence de coefficient d'expansion thermique. Cette dernière est favorable car elle permet de s'opposer à l'initiation ou à la propagation des fissures à partir des défauts interfaciaux. Elle nécessite une contraction inférieure de l'alliage. **(80)**

Dans la pratique, l'établissement d'une liaison de qualité requiert les conditions suivantes:

- alliage ayant un haut module d'élasticité, dont le solidus est supérieur d'au moins 100°C à la température de cuisson des premières couches de céramique opaque (980°C).
- création de rugosités à la surface, par sablage, afin d'améliorer l'ancrage de la céramique.
- formation par traitement thermique préalable d'une pellicule d'oxydes stables et adhérente à la surface de l'armature métallique. Cette couche d'oxydes, pour être résistante, doit avoir une faible épaisseur et une bonne homogénéité chimique.
- application rigoureuse du protocole d'émaillage préconisé pour la céramique utilisée.

La valeur d'adhésion céramo-métallique, définie dans la norme ISO-DIS 9693 doit se situer au-dessus de 25MPa pour répondre aux contraintes subies en bouche. **(43)** Correctement réalisée, en tenant compte du frettage de la céramique sur l'armature métallique, la liaison atteint des valeurs ente 40 et 71 MPa, mesurées in vitro par Babel et coll. sur des échantillons cylindriques. **(5)**

### 1425 – Corrosion

L'hétérogénéité des surfaces et des couches d'oxydes contribue à un large éventail de résistance à la corrosion des alliages nickel-chrome, à cause du relargage ionique préférentiel de certaines zones des surfaces, ce qui peut entraîner un couplage galvanique interne. Cette différence importante de réponse à la corrosion des alliages nickel-chrome permet de classer ces derniers en fonction de leur résistance en solutions acide ou chlorée :

- *Ni-high-Cr-high-Mo* : le plus bas taux de corrosion, le moins de relargage ionique (et donc le moins de risques de réactions allergiques). **(101)**
- *Ni-Cr* : taux de corrosion similaire, mais couche d'oxydes moins stable, moins de résistance à la corrosion par piqûre.
- *Ni-Cr-Be* : plus de corrosion par piqûre, et donc plus de relargage ionique dans le milieu environnant, par rapport aux autres alliages de nickel-chrome **(15, 41, 71, 133, 137)**. L'ajout, même en très faible quantité, de Be (1,6%) diminue de manière flagrante la résistance à la corrosion des alliages Ni-Cr. **(57)**

Plusieurs études ont montré que le relargage d'ions métalliques par les alliages nickel-chrome n'est pas proportionnel à la composition massique de l'alliage (15). Les alliages de nickel-chrome devraient relarguer en majorité du nickel, mais ça n'est pas toujours le cas, on peut observer une dissolution sélective d'éléments mineurs.

Concernant les alliages chrome-cobalt, les études électrochimiques et de dissolution in vitro ont montré une meilleure résistance à la corrosion (2, 98) de ces alliages par rapport aux alliages nickel-chrome dans une solution de 9 g.L<sup>-1</sup> de NaCl comme dans une solution de Fusayama. La revue de la littérature a permis de conclure que les alliages chrome-cobalt sont de bons substituts aux alliages nobles pour la prothèse fixée et que leur utilisation ne doit pas se limiter aux infrastructures de PAPIM ou chape de CCM.

#### 1426 – Allergie, toxicité

- Allergies :

La majorité des cas de manifestations allergiques provoquées par les alliages prothétiques met en cause les alliages nickel-chrome et cobalt-chrome, puisque le nickel, le chrome et, à un moindre degré, le cobalt font partie des éléments les plus sensibilisants. (36) Dans les pays occidentaux, entre 8 % et 10 % de la population présente une allergie au nickel, près de 2 % au chrome et 1 % au cobalt. Néanmoins, la sensibilisation provoquée par les restaurations dentaires est bien plus rare (47, 84, 110, 112), compte tenu de la meilleure résistance à la dégradation des alliages dentaires, comparés à la plupart des alliages utilisés dans la vie courante (81) et à cause de la nature des tissus en contact : les muqueuses buccales contiennent moins de cellules de Langerhans et sont plus faiblement kératinisées que l'épithélium cutané, elles présentent de ce fait moins de groupements thiols protéiniques susceptibles de former des antigènes ou allergènes après couplage avec l'ion métallique libéré (18). Cependant, il a été répertorié dans la littérature plusieurs cas d'eczémas de contacts chez des professionnels de santé provoqués par la manipulation de prothèses contenant du nickel, du chrome ou du cobalt (36, 40).

Malgré la relative rareté des cas avérés d'allergies, les troubles qu'ils occasionnent peuvent devenir extrêmement désagréables voire douloureux pour le patient. La suppression de la restauration contenant les métaux incriminés amène généralement la disparition rapide et complète des signes pathologiques associés (80).

- Toxicité :

Les alliages cobalt-chrome et nickel-chrome-molybdène affichent une tolérance comparable aux alliages les plus nobles après plusieurs jours de mise en culture (passivation).

La toxicité des alliages dans le milieu buccal est difficile à caractériser, d'une part, en raison de la faible quantité de matériaux présents, d'autre part, parce que la réactivité d'un alliage dépend d'un grand nombre de paramètres : composition, mise en œuvre au laboratoire, état de surface, capacité de passivation, contraintes mécaniques...**(18)** Il n'y a pas d'étude démontrant une possible augmentation des risques de mutagénicité ou de cancérogénicité chez l'homme **(41)**.

*Les alliages nickel-chrome* : entre 10 % et 20 % de la population présentent une hypersensibilité au nickel, c'est pourquoi le relargage d'ions des alliages à base de nickel doit être pris en considération. De manière générale, les femmes présentent une plus forte sensibilisation au nickel que les hommes, en partie à cause de la sensibilisation causée par le port de bijoux contenant du nickel. Les femmes apparaissent plus exposées aux allergies de type IV (dermatites de contact) que les hommes **(81)**. Malgré l'hypersensibilité de certains patients au nickel, Roach en 2007 **(101)** a rappelé que les antécédents d'allergies au nickel n'empêchent pas nécessairement la réalisation avec succès de prothèses contenant du nickel. **(47, 110, 112)**

*Les alliages chrome-Cobalt* : une étude de dissolution comparant la perte de substance totale entre du Ni-Cr-Mo et du Cr-Co-Mo a montré **(101)** que le Cr-Co-Mo avait un taux de relargage d'ions inférieur au Ni-Cr-Mo sur une période de 35 jours, dans une solution de NaCl et d'acide lactique. Cette étude a montré que les courbes de dissolution de la plupart des alliages de Co-Cr-Mo s'aplatissent après une période initiale de 1 à 2 semaines, indiquant la formation d'une couche d'oxydes de surface (passivation). **(101)**

Une étude de 2006, de Lopez-Alias et coll., a conclu que le relargage ionique quotidien des alliages testés (Ni-Cr) était bien inférieur aux doses maximales recommandées pour chaque ion. **(71)**

### **143 - Titane et ses alliages**

Le titane et ses alliages, plus récemment introduits dans le domaine de la prothèse odontologique, bénéficient actuellement d'un engouement, lié à leurs propriétés biologiques remarquables. Le titane commercialement pur (Ti-Cp), composé à plus de 99,5% de métal est réservé aux techniques coulées de précision à cire perdue et aux procédés de conception et fabrication par ordinateur : CFAO. Une forme alliée notable, par l'adjonction d'aluminium et de vanadium (Ti-6Al-4V), qui améliore ses propriétés mécaniques est réservée à l'usage d'implants endo-osseux. **(18)**

## 1431 – Composition et classification

- Le titane commercialement pur (Ti-Cp) :

Il présente sur le plan chimique des éléments incorporés tels que l'oxygène, le fer, le carbone, l'azote et l'hydrogène. En fonction du pourcentage de ces différents éléments, on distingue 4 types de Ti-Cp (ou 4 grades, **Tab.15**). (**43, 101**)

	Grade 1	Grade 2	Grade 3	Grade 4
Azote (N) max	0,05	0,05	0,05	0,05
Carbone (C) max	0,06	0,06	0,06	0,06
Hydrogène (H) max	0,013	0,013	0,013	0,013
Fer (Fe) max	0,15	0,20	0,25	0,30
Oxygène (O) max	0,12	0,18	0,25	0,35
Titane (Ti)	reste	reste	reste	reste

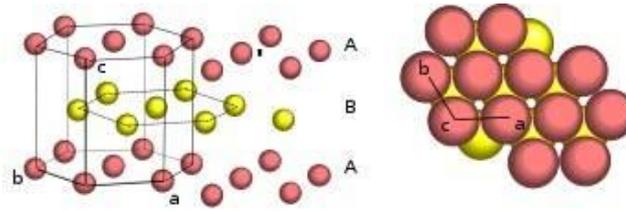
**Tableau 15** : Composition chimique du titane « commercialement pur », en pourcentage massique, selon la norme DIN 17850.

- Les principaux alliages de titane utilisés (en pourcentage pondéral):

- Ti-6Al-4V : 6% d'aluminium et 4% de vanadium
- Ti-15V : 15% de vanadium
- Ti-20Cu : 20% de cuivre
- Ti-30Pd : 30% de palladium

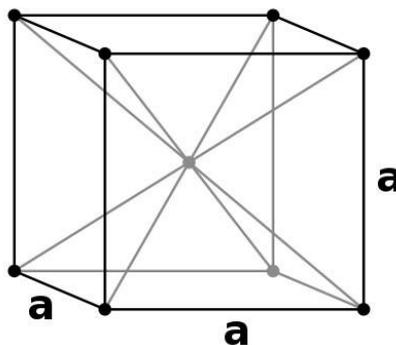
Le titane se présente sous 2 formes allotropiques, c'est à dire qu'il existe 2 structures différentes : alpha ( $\alpha$ ) représentée **figure 14** et beta ( $\beta$ ), **figure 15**. La température de transformation allotropique se situe à 882,5°C. Sous cette température, le titane se présente sous la forme  $\alpha$ , stable, de structure hexagonale compacte. (**4, 89, 101**)

Voir **Annexe X**



**Figure 14** : Structure hexagonale compacte ( $\alpha$ ).

Au dessus de  $882,5^{\circ}\text{C}$ , la phase  $\beta$  est de structure cubique centrée stable.



**Figure 15** : Structure cubique centrée ( $\beta$ ).

Les alliages de titane peuvent être constitués soit par la phase  $\alpha$  soit par la phase  $\beta$  ou encore, le plus souvent, par un mélange des 2. On peut donc les classer en 3 grandes familles :  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\alpha+\beta$ . Les alliages  $\beta$  sont résistants, tandis que les alliages  $\alpha$  sont plastiques et sensibles aux traitements thermiques. Il est possible, en faisant varier les proportions de chaque phase, d'obtenir différents compromis. Les alliages  $\alpha+\beta$  sont donc biphasés. (43, 89, 101)

#### 1432 – Rôle des constituants

- Al, C, O et N élèvent la température de transformation allotropique. Ils sont dits « *alphagènes* ».
- V, Mn, Fe, Cr, Si, Ni et Cu diminuent cette température et peuvent former des précipités. Ils sont dits « *betagènes* ».
- Zr et Sn sont neutres.

Ces éléments influencent à la fois les propriétés de résistance à la corrosion, mais aussi les propriétés mécaniques. En effet, ces éléments peuvent se retrouver dans la structure du métal, en *insertion*, pour les éléments non métalliques de petite taille, ou en *substitution* pour les éléments métalliques de rayon atomique voisin de celui du titane.

- Insertion :
  - O : alphasène, occupe les sites interstitiels du réseau hexagonal compact du titane  $\alpha$  et entraîne une modification des paramètres de la maille cristalline : diminue la ductilité à température ambiante.
  - C, N : alphasènes, influence identique à celle de l'oxygène
  - H : élément betagène : le titane réagit directement avec les gaz atmosphériques, provoquant la création d'hydrures lors du refroidissement. Ceux-ci fragilisent l'alliage, c'est pourquoi les opérations de coulée et de soudure doivent se dérouler sous vide ou sous atmosphère d'argon ou d'hélium.
  
- Substitution :
  - Al : alphasène, durcit la phase  $\alpha$ , améliore la résistance et diminue la ductilité, augmente la tenue au fluage.
  - Mo : améliore la résistance, la ductilité et le fluage à moyenne température, augmente la tenue à l'oxydation.
  - V : élément betagène isomorphe, améliore la ductilité mais diminue la tenue à l'oxydation.
  - Fe : betagène, améliore le compromis résistance-ductilité-fluage à moyenne température, il baisse considérablement la température de transformation et permet de travailler à des températures plus basses. (44, 102)

### 1433– Propriétés physiques et mécaniques

#### ❖ *Ti-Cp* :

- *masse volumique* :  $4,5 \text{ g.cm}^{-3}$ , c'est 2 fois moins que les alliages de Cr-Co, et 4 fois moins que les alliages à base d'or.
- *point de fusion* : élevé, environ  $1720^\circ\text{C}$ , qui le classe dans la série des alliages réfractaires.
- *conduction thermique* : très inférieure aux autres alliages utilisés en prothèse. Cela représente un inconvénient par rapport aux alliages Cr-Co, pour les infrastructures de PAP.
- *dureté* : comparable à celle des alliages précieux à base d'or. Très inférieure à celle des alliages non précieux (210 à 465 HVN).
- *CET* : assez bas, nécessite l'utilisation de céramiques particulières.

	Limite élastique (MPa)	Limite de rupture (MPa)	Module d'élasticité (GPa)	Allongement (%)	Dureté (VHN)	CET ( $10^{-6} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ )
Grade 1	200	290-410	105-110	>30	120	8-9
Grade 2	250	390-540	105-110	>22	150	8-9
Grade 3	320	460-590	105-110	>18	170	8-9
Grade 4	390	540-740	105-110	>16	200	8-9

**Tableau 16** : Propriétés mécaniques du titane commercialement pur. (101)

❖ *Ti-6Al-4V* :

	Limite élastique (MPa)	Limite de rupture (MPa)	Module d'élasticité (GPa)	Allongement (%)	Dureté (VHN)	CET ( $10^{-6} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ )
Ti-6Al-4V	895	965	114	18	340	8,6-9,2

**Tableau 17** : Propriétés mécaniques du titane allié (Ti-6Al-4V). (101)

Le titane et ses alliages ont des propriétés comparables à d'autres alliages dentaires. En effet, les propriétés mécaniques du Ti-Cp sont proches de celles des alliages d'or de classe III ou IV (**Tab.12**), celles du Ti-6Al-4V et Ti-15V, sont proches des alliages Ni-Cr et Co-Cr, excepté un module d'élasticité plus bas. (101)

1434 – Corrosion

Le potentiel standard du titane est franchement négatif ( $E^\circ = -1,64\text{V/ENH}$ ), ce qui indique une forte tendance naturelle à l'oxydation. Cependant, il possède la capacité à développer une couche de passivation très isolante du point de vue électrochimique et chimique. Cette couche de 10 à 20 nm est constituée principalement de  $\text{TiO}_2$ . (121)

Le titane et ses alliages ont montré d'excellentes propriétés de résistance à la corrosion en solution saline, ou acide et sont considérés comme les matériaux les plus biocompatibles. Plusieurs études ont montré que le Ti-Cp, Ti-6Al-4V, Ti-20Cu, Ti-15V et Ti-30Pd présentent une couche de passivation importante et sont résistants à la corrosion en milieu buccal. D'autres études (101) ont montré que le relargage d'ions  $\text{Ti}^{4+}$  d'un Ti-Cp est très faible en salive artificielle à des températures physiologiques.

Cependant, même si les alliages de titane sont très résistants à la corrosion grâce à la stabilité de leur couche d'oxyde de surface (couche de passivation,  $TiO_2$ ), ils peuvent tout de même subir des attaques. En effet, si la couche d'oxyde de surface est abîmée ou retirée, et qu'elle ne peut pas se reformer, le titane devient aussi corrodable que les autres métaux non nobles. Des études ont montré que les fluorures pouvaient infiltrer la couche d'oxyde de surface de titane, particulièrement à des pH faibles, ainsi on a pu démontrer l'importance d'un brossage le moins abrasif possible sur les surfaces de titane, particulièrement le Ti-Cp. Les dentifrices contenant des ions fluorures devraient être écartés en présence de restaurations en titane. Mais cet inconvénient est à mettre en balance avec l'intérêt cariostatique de ces ions pour les dents naturelles.

### 1435 – Biocompatibilité, toxicité, allergies

Cette excellente résistance à la corrosion, associée à l'absence de nickel et de cobalt dans sa composition, rendent cet alliage particulièrement intéressant pour les patients sensibilisés (**101**). Des études ont montré que pour les alliages Ti-6Al-4V aucune mutagénicité ou cancérogénicité n'est à craindre. (**43**)

La biocompatibilité du titane pur est excellente, la couche de passivation étant par nature peu réactogène. La tolérance tissulaire de l'alliage de Ti-6Al-4V est très bonne sous forme massive. Les atomes de Al et V, potentiellement toxiques, contenus dans cet alliage sont dispersés et ne sont pas libérés, dans les conditions normales d'utilisation dans le milieu. Il n'y a pas dans la littérature de phénomène immuno-allergique rapporté. (**89**)

Les études de Sjögren et coll. (**113**) ont montré que le titane pur n'avait pas d'effet cytotoxique, et pas de relargage ionique significatif.

### 1436 – Mise en œuvre

L'utilisation courante du titane en prothèse dentaire reste encore modeste, essentiellement en raison des contraintes de mise en forme au laboratoire de prothèse, notamment parce que son intervalle de fusion élevé et sa forte réactivité à haute température impliquent des techniques de coulées spécifiques (**18**), ou son usinage.

Actuellement, on peut dénombrer une vingtaine de systèmes différents de mise en forme du titane. Tous ces systèmes utilisent 3 grands principes de mise en forme : la coulée, l'usinage et l'électroérosion (**44**).

- La coulée :

- permet la réalisation de pièces unitaires de formes complexes.

- la masse volumique du titane rend délicat le remplissage parfait du moule.

-le titane en fusion réagit avec le revêtement du moule et crée à la surface de la pièce prothétique une couche superficielle polluée appelée alpha-case, dont l'épaisseur est comprise entre 10 et 100  $\mu\text{m}$ . Cette couche doit être éliminée par sablage ou fraisage après la coulée, car ses propriétés mécaniques et de résistance à la corrosion sont faibles.

- L'usinage :

Utilisé avec des outils d'usinage travaillant à de faibles vitesses de coupe, et un bon système de refroidissement, on obtient un excellent état de surface. Cependant, ce système ne permet pas de reproduire des formes très complexes (armatures de PAPIM), ni de grandes étendues. Ces dernières nécessitent un assemblage par soudage laser, micro plasma ou infrarouge réalisé sous atmosphère d'argon pour éviter la pollution par l'hydrogène. Ce procédé permet la fabrication de pièces, sans porosités et sans alpha case, de l'élément unitaire au bridge complet implantaire.

- L'électro-érosion :

Il s'agit d'une soustraction de matériau à partir de matière forgée, au moyen de décharges électriques qui provoquent une fonte ponctuelle du métal qui est immédiatement éliminé par le passage d'un liquide diélectrique entre la pièce forgée et l'électrode. C'est le procédé le moins utilisé des trois.

### 1437 – Aptitude à la liaison céramo métallique

Pour les restaurations céramo-métalliques avec armature en Ti-Cp, la température de frittage de la céramique doit rester inférieure à 800°C pour éviter un changement de phase, d' $\alpha$  à  $\beta$ , et une oxydation excessive (alpha-case) qui affaiblirait la liaison céramo-métallique. La céramique utilisée doit également avoir un CET (coefficient d'expansion thermique) correspondant au titane ( $8-9,4 \times 10^{-6} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ ). Des études ont montré une meilleure qualité de la liaison céramo-métallique si la cuisson de la céramique est réalisée sous atmosphère d'argon, plutôt que sous vide (**101**). Un revêtement projeté d'or permet encore d'améliorer la liaison céramo-métallique, sans pour autant atteindre des valeurs obtenues avec les alliages conventionnels. (**43**)

Des céramiques basse fusion spécifiques au titane ont été développées. Bien que leur C.E.T. ait été adapté à celui du titane, la valeur de la liaison céramo-métallique est encore inférieure à celle obtenue avec un alliage base palladium.

## 144 – Normes

L'ISO 22674:2006 spécifie une classification des matériaux métalliques convenant à la fabrication des appareils et aux restaurations dentaires, y compris les matériaux métalliques d'utilisation recommandée soit avec revêtement céramique, soit sans revêtement céramique ou indifféremment avec ou sans, et spécifie les exigences qui leur sont applicables. Elle précise par ailleurs les exigences relatives au conditionnement et au marquage des produits et les instructions à fournir pour l'utilisation de ces matériaux.

Cette norme révisé et annule les précédentes : NF EN ISO : 6871-1 ; 6871-2 ; 8891 ; 1562 ; 16744.

L'ISO 10271 de mars 2002 spécifie des méthodes et des protocoles d'essai permettant de déterminer le comportement à la corrosion de tous les produits métalliques utilisés en dentisterie, notamment en restauration prothétique et orthodontie, dans la cavité buccale, y compris les dispositifs coulés, usinés et préfabriqués. La présente Norme internationale n'est applicable ni aux instruments, ni aux appareils.

L'ISO 9693 de décembre 2000 spécifie des exigences et des méthodes d'essai pour les matériaux céramiques dentaires traités par coulage ou usinage, et pour les céramiques convenant pour être utilisées dans la fabrication des restaurations dentaires métallos-céramiques, ainsi que des exigences et des méthodes d'essai pour la structure composite. Les exigences de la présente Norme internationale s'appliquent aux matériaux métalliques et aux céramiques :

- lorsqu'ils sont utilisés ensemble
- lorsque la conformité ne peut être revendiquée pour les matériaux métalliques seuls ou pour les céramiques seules.

## 2° PARTIE

# DEGRADATION DES MATERIAUX PROTHETIQUES

## 2 - COMPORTEMENT DES MATÉRIAUX PROTHÉTIQUES EN MILIEU BUCCAL

### 21 – Formes de dégradations

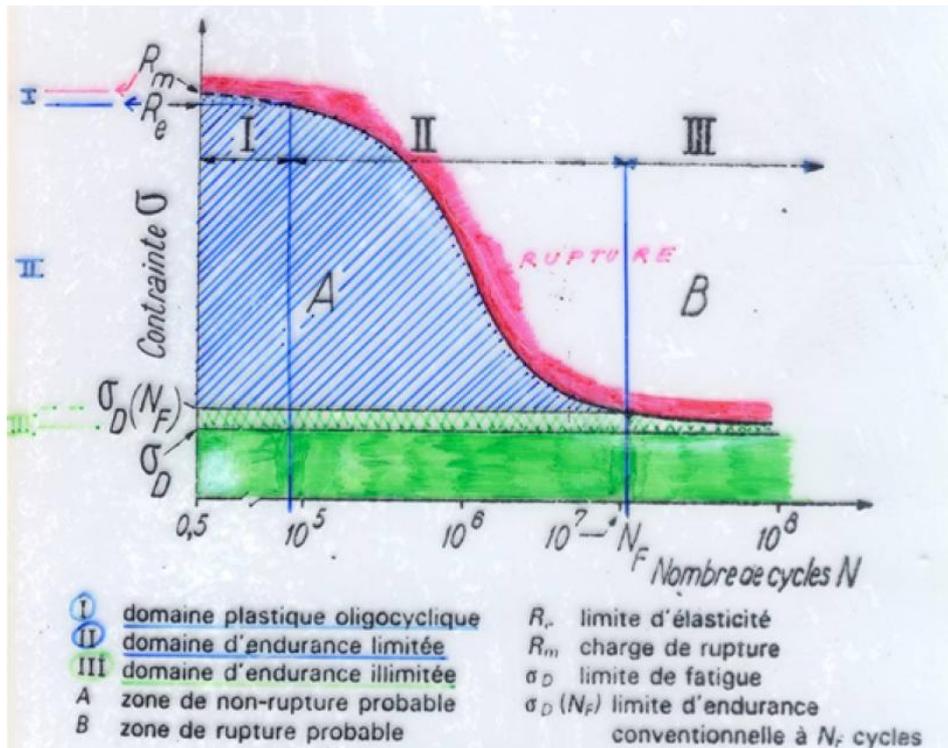
#### 211 – Fatigue

##### 2111 – Définition - Généralités

La fatigue se définit comme une détérioration interne d'un matériau soumis à des efforts répétés supérieurs à la limite d'endurance  $\sigma_D$  mais inférieurs à la limite d'élasticité.

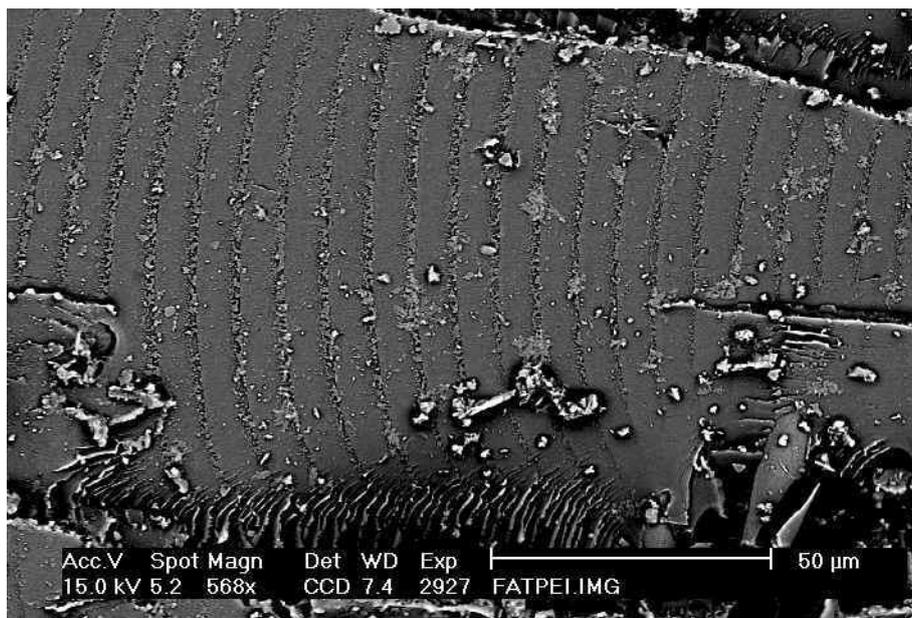
La fatigue est un processus d'endommagement permanent, progressif et localisé, qui se produit dans un matériau sous l'effet de sollicitations mécaniques répétées, en un ou plusieurs points, et qui peuvent engendrer des fissures ou une fracture complète après un nombre suffisant de cycles. (80)

Le comportement à la fatigue est généralement représenté à l'aide d'une courbe S-N (Stress versus Number of cycles) ou courbe de Wöhler (**Fig.16**) décrivant la variation de la contrainte maximum que peut supporter le matériau, en fonction du nombre N de cycles de mise en charge. Des contraintes plus faibles permettent en général de supporter un nombre plus élevé de cycles avant la rupture par fatigue. De telles courbes permettent de définir une «limite d'endurance» du matériau, par exemple sous forme de la valeur de la contrainte cyclique qu'un matériau peut supporter pour un nombre donné de cycles (généralement  $10^7$  cycles sans rupture). La résistance à la fatigue est également influencée par les défauts structurels du matériau (superficiels ou internes, macro- ou microscopiques).



**Figure 16** : Diagramme d'endurance et courbe de Wöhler.

La rupture par fatigue se caractérise par la présence de stries (*Fig.17*) qui attestent de la succession de petits endommagements, et par une zone de fracture classique, provoquée par la perte de résistance de la pièce due à l'accumulation de ces petits endommagements.

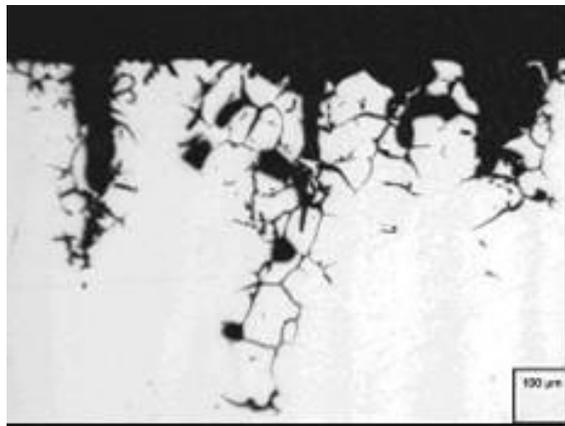


**Figure 17** : Vue au microscope d'une rupture par fatigue sur un polymère.

Il existe plusieurs façons d'évaluer la résistance à la fatigue d'un alliage. L'une des plus simples consiste à imposer à l'échantillon des cycles de contraintes jusqu'à la rupture. (80)

### 2112 – Cas des céramiques

Sous l'effet combiné de contraintes mécaniques qualifiées de sous-critiques, et de l'environnement corrosif, des fissures peuvent se propager (**Fig.18**) et conduire à la rupture. Ce processus aboutit à la fracture différée dans le temps des céramiques pour des contraintes largement inférieures à la contrainte de rupture du matériau considéré. Les fractures différées sont attribuées à l'interaction chimique entre le verre et l'eau au fond de la fissure. (31)



**Figure 18** : Vue au microscope de fissures apparaissant sous contraintes en milieu aqueux.

L'environnement oral possède tous les facteurs aptes à favoriser les phénomènes de fatigue : l'eau, qui est le principal composant de la salive et les contraintes produites lors de la mastication. (31)

### 2113 – Cas des alliages

Par leur géométrie et leurs conditions particulières d'utilisation, les infrastructures de PAP sont plus que tout autre soumis à des efforts dont la répétition engendre une fatigue de l'alliage. Ceci est particulièrement évident au niveau des bras de rétention des crochets et des connexions, principale et secondaires. Les micro-endommagements provoqués à chaque contrainte s'additionnent et finissent par provoquer, après un nombre de cycles de charge/décharge variable suivant la nature de l'alliage, l'amplitude de la déformation produite et la géométrie de la pièce, une rupture de la structure métallique. En maintenant forme et amplitude de la déformation strictement constantes, il est possible d'évaluer la résistance à la fatigue de l'alliage lui-même. (81)

## 2114 – Exemples de tests

Guilherme et coll. (45) ont testé la résistance à la fatigue et l'état de surface du Ti-Cp et du Ti-6Al-4V. Ils ont fait subir une contrainte cyclique à des échantillons calibrés jusqu'à la rupture. L'alliage de titane présente une surface moins rugueuse après polissage électrolytique que le titane Cp. Il n'existe pas de corrélation entre l'état de surface et la résistance à la fatigue du titane ou son alliage TA6V4.

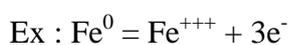
Meyer et coll. (81) ont réalisé une étude sur des crochets soumis à des déformations d'une amplitude correspondant à l'utilisation clinique normale (0,6 mm). Il a été possible de démontrer que des alliages à base de Ni-Cr-Mo et de Co-Cr-Mo utilisés actuellement pour la fabrication d'infrastructure de PAP présentaient des différences considérables en termes de résistance à la fatigue. Le premier alliage testé dans cette étude, à base de Ni-Cr-Mo, peut supporter plus de 276 000 cycles sans jamais se rompre, le second, à base de Co-Cr-Mo tient pendant 88 000 cycles avant de se rompre, alors que le moins bon, le troisième, un autre alliage de Co-Cr-Mo, se rompt après 65 000 cycles en moyenne. On notera qu'un patient enlevant et remettant sa prothèse trois fois par jour pendant 60 ans lui fera subir environ 65 000 cycles de déformation (il faut noter qu'une prothèse est généralement renouvelée bien avant ce délai). Ainsi, le moins performant des trois alliages testés devrait-il " résister " pendant toute une vie, mais la marge de sécurité est quasi nulle et les risques de fractures par fatigue deviennent réels.

Aubry et coll. (3) ont réalisé des éprouvettes lisses et entaillées avec deux alliages dentaires (un alliage *High-Noble* « Protor 3 » et un alliage « Ni-Cr-Mo ») pour évaluer leur limite d'endurance et leur sensibilité à l'entaille. Leurs résultats montrent que l'alliage non précieux est plus sensible à l'effet d'entaille que l'alliage précieux. Cependant dans les deux cas, l'alliage Ni-Cr-Mo présentent des performances au moins deux fois supérieures à l'alliage High Noble.

## **212 – Corrosion**

### 2121 – Définitions

En matière de corrosion, seule la corrosion aqueuse, de type électrochimique, se produit dans le milieu vivant, résultant de l'action qu'exerce un réactif liquide sur les matériaux (48). Ces réactions de corrosion sont des réactions d'oxydoréduction irréversibles entre le matériau et un agent oxydant du milieu environnant qui se traduit par une réaction électrochimique avec transfert d'électrons. (39)



Cette réaction entraîne le relargage dans le milieu environnant d'ions, pouvant entraîner des réactions tant au niveau local que général, et diminue les propriétés mécaniques et esthétiques du matériau considéré. (132)

Exemples de potentiels standard		
Oxydant	$E^0$ (V)	Réducteur
$Au^+$	+1,69	Au
$Cu^{2+}$	+0,34	Cu
$H_3O^+$	0,00	$H_{2(g)}$
$Sn^{2+}$	-0,13	Sn
$Ni^{2+}$	-0,25	Ni
$Fe^{2+}$	-0,44	Fe
$Cr^{3+}$	-0,74	Cr
$Zn^{2+}$	-0,76	Zn

**Tableau 18** : Exemples de potentiels standards de métaux présents dans les alliages dentaires.

### 2122 – Corrosion uniforme

Ce type de corrosion se définit comme une réaction chimique ou électrochimique se produisant de manière uniforme sur toute la surface exposée (**Fig.19**), ou sur une large zone. Cela produit un relargage ionique qui peut interagir avec le milieu environnant. (125)



**Figure 19** : Image d'une corrosion uniforme.

## 2123 – Couplage galvanique

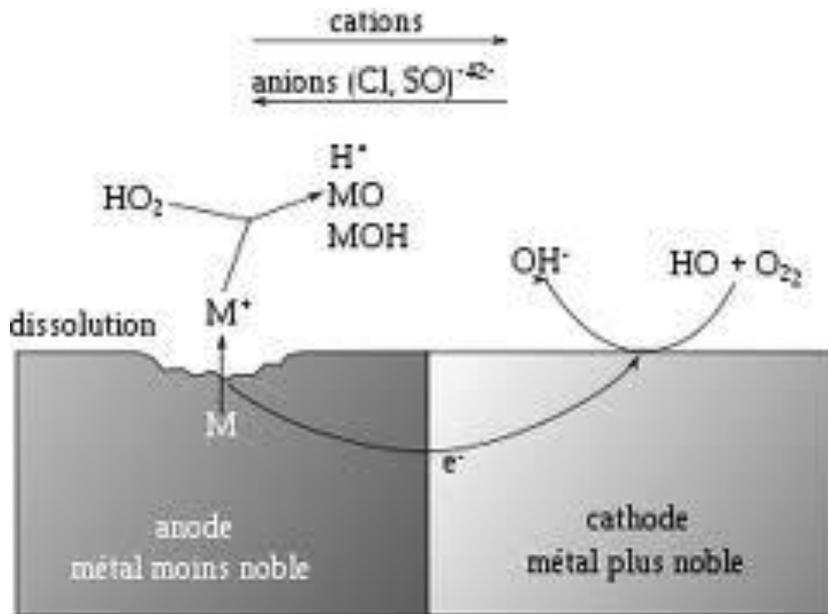
Ce phénomène survient quand deux métaux aux potentiels redox différents sont mis dans un environnement commun. La valeur des potentiels normaux permet de déterminer quel sera le métal protégé et quel sera le métal attaqué (89). Le métal au potentiel le plus faible subit une dissolution. (Tab.19)

		Tableau des couples galvaniques entre quelques métaux et alliages (en millivolts)																	Electrolyte : eau + 2% de sel marin									
		Le métal B est attaqué										Contact pratiquement indifférent							Le métal A est attaqué									
Métal A :	Métal B :	Platine	Or	Inox passivé	Argent	Mercur	Nickel	Arcap	Cuivre	Bronze d'al	Laiton	Bronze	Etain	Plomb	Duralumin	Acier doux	Alpax H	Alu 99,5%	Acier dur	Duralinox	Cadmium	Fer pur	Almasilium	Chrome	Sn75-Zn25	Zinc	Magnésium	
		Symboles AFNOR	Platine	Or	Inox passivé	Argent	Mercur	Nickel	Arcap	Cuivre	Bronze d'al	Laiton	Bronze	Etain	Plomb	Duralumin	Acier doux	Alpax H	Alu 99,5%	Acier dur	Duralinox	Cadmium	Fer pur	Almasilium	Chrome	Sn75-Zn25	Zinc	Magnésium
	Platine	0	130	250	350	350	430	450	570	600	650	770	800	840	940	1000	1065	1090	1095	1100	1100	1105	1105	1200	1350	1400	1950	
	Or	130	0	110	220	220	300	320	440	470	520	640	670	710	810	870	935	960	965	970	970	975	975	1070	1230	1270	1820	
	Z15CN18	Inox passivé	250	110	0	100	110	180	200	320	350	400	520	550	590	690	750	815	840	845	850	850	855	855	950	1100	1150	1700
	Argent	350	220	100	0	0	80	100	220	250	300	420	450	490	590	650	715	740	745	750	750	755	755	850	1010	1050	1600	
	Mercur	350	220	110	0	0	80	100	220	250	300	420	450	490	590	650	715	740	745	750	755	755	850	1010	1050	1600		
	N	Nickel	430	300	180	80	80	0	20	140	170	220	340	370	410	510	570	635	660	665	670	675	675	770	930	970	1520	
	UZ23N22	Arcap	450	320	200	100	100	20	0	120	150	200	320	350	380	490	550	615	640	645	650	650	655	655	750	910	950	1500
	U	Cuivre	570	440	320	220	220	140	120	0	30	80	200	230	270	370	430	495	520	525	530	530	535	535	630	790	830	1380
	UA10	Bronze d'al	600	470	350	250	250	170	150	30	0	50	170	200	240	340	400	465	490	495	500	500	505	505	600	760	800	1350
	UZ39	Laiton	650	520	400	300	300	220	200	80	50	0	120	150	190	290	350	415	440	445	450	450	455	455	550	710	750	1300
	UE12	Bronze	770	640	520	420	420	340	320	200	170	120	0	30	70	170	230	295	320	325	330	330	335	335	430	590	630	1180
	E	Etain	800	670	550	450	450	370	350	230	200	150	30	0	40	140	200	265	290	295	300	300	305	305	400	560	600	1150
	Pb	Plomb	840	710	590	490	490	410	380	270	240	190	70	40	0	100	160	225	250	255	260	200	265	265	360	520	560	1100
	AU4G	Duralumin	940	810	690	590	590	510	490	370	340	290	170	140	100	0	60	125	150	155	160	160	165	165	260	420	530	1010
	XC8 à 10	Acier doux	1000	870	750	650	650	570	550	430	400	350	230	200	160	60	0	65	90	95	100	110	105	105	200	360	400	950
	AS10G	Alpax H	1065	935	815	715	715	635	615	495	465	415	295	265	225	125	65	0	25	30	35	35	40	40	135	295	335	885
	A5	Alu 99,5%	1090	960	840	740	740	660	640	520	490	440	320	290	250	150	90	25	0	5	10	10	15	15	110	270	310	860
	XC80 à 120	Acier dur	1095	965	845	745	745	665	645	525	495	445	325	295	255	155	95	30	5	0	5	5	10	10	105	265	305	855
	AG3 - AG5	Duralinox	1100	970	850	750	750	670	650	530	500	450	330	300	260	160	100	35	10	5	0	0	5	5	100	260	300	850
	Cd	Cadmium	1100	970	850	750	750	670	650	530	500	450	330	300	200	160	110	35	10	5	0	0	5	5	100	260	300	850
	Fe	Fer pur	1105	975	855	755	755	675	655	535	505	455	335	305	265	165	105	40	15	10	5	5	0	0	95	255	295	845
	ASG	Almasilium	1105	975	855	755	755	675	655	535	505	455	335	305	265	165	105	40	15	10	5	5	0	0	95	255	295	845
	C	Chrome	1200	1070	950	850	850	770	750	630	600	550	430	400	360	260	200	135	110	105	100	100	95	95	0	25	200	750
	EZ25	Sn75-Zn25	1350	1230	1100	1010	1010	930	910	790	760	710	590	560	520	420	360	295	270	265	260	260	255	255	25	0	40	590
	Z	Zinc	1400	1270	1150	1050	1050	970	950	830	800	750	630	600	560	530	400	335	310	305	300	300	295	295	200	40	0	550
	G	Magnésium	1950	1820	1700	1600	1600	1520	1500	1380	1350	1300	1180	1150	1100	1010	950	885	860	855	850	850	845	845	750	590	550	0

**Tableau 19** : Tableau des couples galvaniques entre quelques métaux et alliages (en mV)

*Voir Annexe IX.*

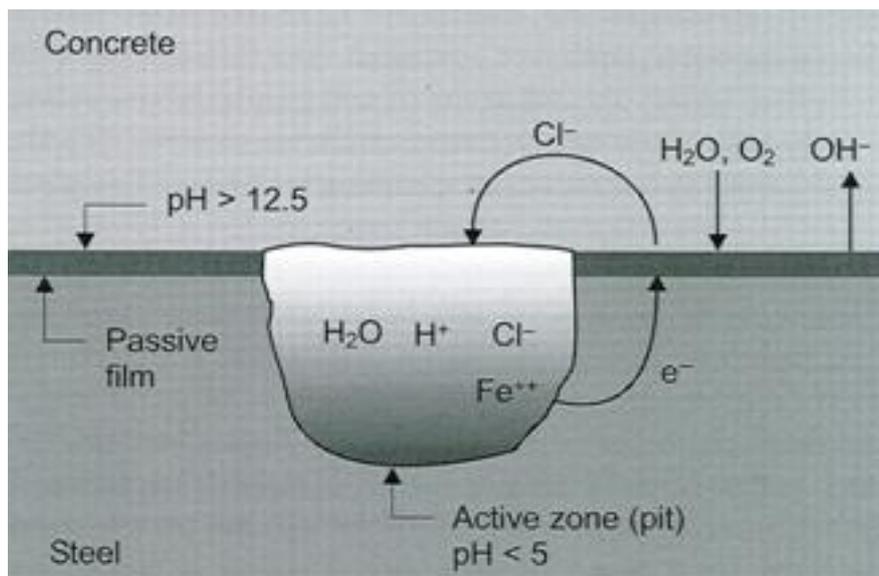
Ces métaux vont, en effet, présenter des potentiels redox différents qui conduisent à la formation d'un courant galvanique et à la libération d'ions métalliques. Il s'agit généralement d'un courant électrique de très basse tension. C'est à l'interface entre le métal et la solution que vont se dérouler des réactions de nature électrochimique, en milieu aqueux, le phénomène est semblable à celui qui apparaît dans une pile élémentaire. Il y a création d'une pile lorsque : deux métaux différents, ayant une liaison électrique entre eux sont plongés dans un même électrolyte, créant un couplage galvanique (Fig.20). La différence, moins évidente, peut également provenir de la présence d'impuretés ou de phases différentes au sein du métal lui-même, ou encore des différences de traitements métallurgiques entre deux parties d'une même pièce métallique (écrouissage, absence de traitement d'homogénéisation...). (49)



**Figure 20** : Schéma d'une corrosion par couplage galvanique entre un alliage noble, à droite et un alliage non noble, à gauche.

#### 2124 – Corrosion par piqûre

Une interruption dans la couche oxydée passivante quel qu'en soit le mécanisme provoque une dissolution du métal à cet endroit qui devient l'anode (**Fig.21**). Du fait de l'accumulation d'ions  $Cl^-$  dans ces régions, les chances de repassivation sont faibles. Ce type de corrosion touche par nature les métaux passivables. (89)



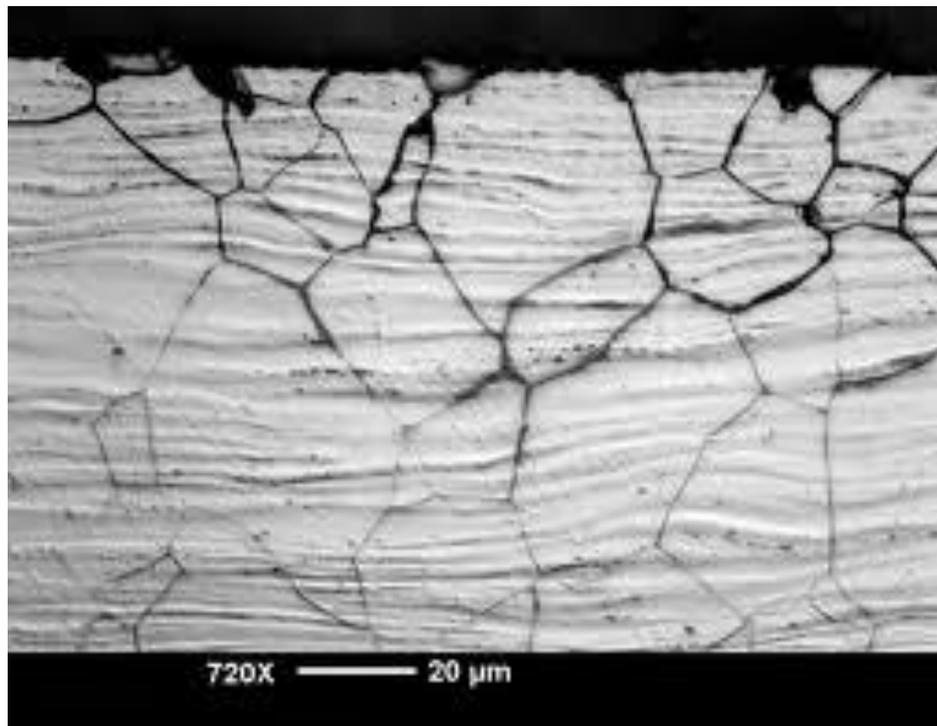
**Figure 21** : Schéma d'une corrosion par piqure de l'acier.

### 2125 – Corrosion par aération différentielle

Lorsque la teneur en oxygène dissout dans la solution est différente, il peut se créer des zones « occluses », avec une différence de concentration entre « l'extérieur » et « l'intérieur » de la zone occluse telle que, par exemple, une zone métallique partiellement recouverte par rapport à une zone découverte (jonctions métal/céramique, métal/résine, ou zones de fracture du matériau cosmétique sur son support métallique...). On parle alors de pile à « aération différentielle » (48, 87)

### 2126 – Corrosion inter granulaire

Les zones de jonction entre les grains du métal ou de l'alliage sont des zones d'hétérogénéité chimique. Dans ces zones (**Fig.22**), des couples électrochimiques se forment avec le risque de corrosion lié à l'existence de ces mêmes couples (89). Ce type de corrosion se produit principalement en cas de manque d'homogénéité du matériau ou d'erreur de manipulation par le laboratoire. (125)



**Figure 22** : Exemple de corrosion intergranulaire.

### 2127 – Corrosion sélective

La dissolution sélective est le déplacement d'un élément depuis un alliage par corrosion. Ce type de corrosion n'est pas fréquent en dentisterie. Certaines études l'ont mis en avant sur des alliages non nobles pour lesquels le nickel et le béryllium étaient relargués préférentiellement après migration à la surface de l'alliage. (125)

En effet, l'alliage Ni-Cr –Be est biphasé avec une phase riche en Ni et une phase riche en Cr. Cette dernière se passive d'abord, favorisant la dissolution du nickel.

### 2128 – Corrosion-Érosion

La corrosion-érosion est l'accélération ou l'augmentation du phénomène de détérioration ou d'attaque sur un matériau en raison du mouvement relatif entre un fluide corrosif et la surface du matériau. (125)

### 2129 – Corrosion sous contrainte

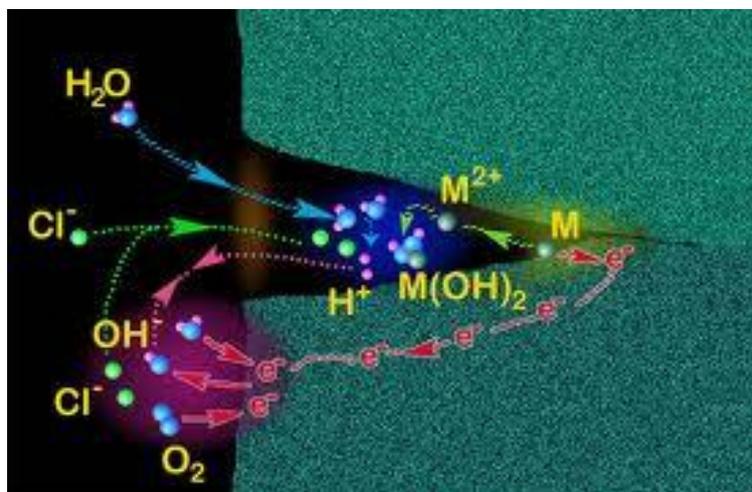
Aussi appelée « fatigue-corrosion », il s'agit d'un phénomène où l'environnement corrosif et celui des contraintes mécaniques se combinent pour provoquer dans l'alliage des fissures inter- ou intra- granulaires qui ne seraient pas survenues si un seul de ces phénomènes était présent. Ce mode de corrosion peut être à l'origine d'une fracture brutale (89) du matériau (Fig.23). Pendant la mastication, les restaurations sont soumises à d'importantes forces de compression et de cisaillement. De plus, un phénomène électro-galvanique peut se produire entre les zones subissant les contraintes, et celles n'en subissant pas. En bouche, les phénomènes de corrosion sont influencés par un grand nombre de facteurs. Il est donc délicat d'établir une corrélation stricte entre les résultats des études in-vitro et le comportement en bouche.



**Figure 23** : Vue d'une corrosion sous contrainte.

### 21210 – Corrosion par crevasse

Une crevasse à la surface d'un matériau crée une région de stagnation des solutions, qui attaquent ce dernier. Ce type de dégradation est habituellement appelé corrosion par crevasse. Le phénomène majeur est l'aération différentielle entre la surface et le fond de la crevasse. En effet, entre le fond de la crevasse pauvre en oxygène et la zone superficielle riche en oxygène, il existe une différence de potentiel (**Fig.24**). La zone riche en oxygène constitue la cathode alors que le fond de la crevasse constitue l'anode (**89**). Le transfert local d'ions est très augmenté au niveau des crevasses et des tissus environnants. Ce type de corrosion est fréquemment rencontré au niveau des brasures, et peut entraîner une fracture de la pièce, particulièrement lorsque l'alliage utilisé pour la brasure présente un potentiel plus élevé. (**85, 125**)



**Figure 24** : Schéma d'une corrosion par crevasse.

## 213 – Conséquences

### 2131 – Altérations fonctionnelles

Cela entraîne une perte de la hauteur normale d'occlusion par usure, des dents prothétiques et/ou naturelles, perte d'une racine par oxydation d'un tenon puis fissure. (72)

Cette perte de hauteur peut engendrer des déséquilibres occlusaux. En effet, une mauvaise répartition de la charge occlusale, une inadaptation de la reconstitution prothétique au détriment de l'occlusion, une absence de guidage canin ou encore la création de parafonction peuvent avoir un effet iatrogène, au niveau de l'équilibre neuromusculaire et neuro-articulaire. (86, 91)

### 2132 – Structurelles

Concernant les alliages, les conséquences structurelles principales sont essentiellement superficielles. Elles ont pour causes une corrosion intergranulaire et un microgalvanisme. Elles sont influencées par la teneur locale en oxygène, en chlorure et par les composants biologiques présents (protéines, cellules, bactéries). (80)

Concernant les céramiques, elles sont considérées comme inertes et ne subissent pratiquement pas d'altérations structurelles. Leur fragilité intrinsèque rend leur utilisation problématique dans tous les cas où elles ne sont pas soutenues par une armature. Leur grande dureté peut poser des problèmes d'usure de l'antagoniste. (80)

### 2133 – Effets biologiques

Les ions métalliques libérés dans la cavité buccale diffusent : dans les tissus durs (dents, os), dans les tissus mous, dans les fluides (salive par voie digestive, sang par diffusion dans l'organisme), sur le métal cathodique (ternissement). Les effets locaux et généraux dans l'organisme correspondent à l'action des métaux libérés. (7)

*Effets locaux* dus aux courants et à la diffusion d'ions métalliques : sensation de brûlure, goût métallique, salivation augmentée ou diminuée, formation de plaque augmentée, glossite, érythème allergique, stomatite de contact, érosion, ulcération de la langue et de la muqueuse buccale, lichen plan, leucoplasie, chéilite, perlèche, fractures radiculaires, hyperplasies polyformes, coloration des tissus dentaires et tatouages gingivaux, ternissement des restaurations. (7, 121)

*Effets généraux* des ions métalliques dans l'organisme : réaction d'hypersensibilité, allergie. Le nickel peut déclencher une réaction cutanée par simple contact mais aussi après un trajet indirect (salive, intestin, sang et peau), eczéma des mains, eczéma généralisé, dermatite eczémateuse, effets : ophtalmiques, oto-rhino-laryngologiques, gastro-entérologiques, neurologiques, sur les constantes biologiques du sang. (7)

La cavité buccale est un milieu chimiquement très agressif pour les matériaux de restauration. Premièrement, la valeur du pH salivaire varie continuellement, en fonction des prises alimentaires, de la quantité de plaque présente, de la qualité de son pouvoir tampon, de l'acidité de l'estomac... Ensuite, les céramiques dentaires voient leur résistance à la fracture diminuer en solution aqueuse. Le processus de corrosion, en plus de diminuer les propriétés mécaniques, augmente les rugosités de surface ce qui favorise l'adhésion bactérienne, entraîne l'usure de la dent antagoniste et diminue les propriétés esthétiques de la restauration. Un état de surface rugueux peut entraîner des changements d'interaction entre la restauration et l'environnement biologique. La réduction de la stabilité chimique induit une élution ionique de la surface du matériau céramique. Ces ions sont potentiellement toxiques.

Jakovac et coll. (58) ont dosé le relargage d'ions de plusieurs alliages métalliques et céramiques. Les résultats sont reportés dans les tableaux 20 et 21 ci-dessous.

Échantillon	Co	Cu	Ga	In	Pd	Pt	Si	Sn	Zn
JS C-Gold	*	3	*	*	*	0,3	0,3	*	*
JS C-Gold, pas de Cu ajouté	*	0,3	*	0,2	*	0,3	3,5	*	0,3
JS C-Gold, pas de Zn ajouté	*	79	*	*	*	0,2	3,8	*	0,2
JS C-Gold (FS/P)	*	0,5	*	*	*	0,3	3,3	*	0,5
JS C-Gold (NF/P)	*	0,2	*	*	*	0,3	2,8	*	0,2
Cu non allié	*	124	*	*	*	*	*	*	0,3
Ag non allié	*	0,7	*	*	*	*	2,7	*	*
V-Delta FS/P	*	1,2	2	*	0,7	*	3	*	*
V-Delta NF/P	*	0,3	0,2	*	0,7	*	2,8	*	*
Titane	*	6,3	*	*	*	*	1,8	*	*
Dentorium	0,8	3,7	*	*	*	*	1,5	*	*
Degussa Training Metal	2	137	*	*	*	*	0,8	2	0,5

**Tableau 20** : Relargage d'éléments depuis des alliages dentaires, en  $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ . (58)

Échantillon	Al	B	Ba	Ca	K	Mg	Na	Si	Sn
Vitadur Alpha A 3	0,08	0,05	0,12	34	146	13	2454	1,1	0,05
Vita VMK 95 A 3	0,33	0,05	0,15	19	141	11	2539	1,54	0,03
Empress A 3	0,15	0,08	0,03	22	144	12	2517	1,55	0,05
Duceratin T.TC	0,3	0,07	0,12	22	144	12	2548	1,97	0,03
Duceratin D.C4	0,23	0,07	0,07	24	139	13	2559	1,49	0,05

**Tableau 21** : Relargage d'éléments depuis des céramiques dentaires, en  $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ . (58)

Wataha et coll. (132) ont évalué la dose quotidienne moyenne, ingérée par un patient porteur de restaurations dentaires en alliage métallique coulé. (Tab.22)

Éléments	Ingestion journalière ( $\mu\text{g}$ )
Ca	50
Cr	240
Co	250
Cu	3110
Au	< 7
Fe	23250
Mo	400
Ni	400
Ag	25
Ti	750
Zn	14250

**Tableau 22** : Estimation de la dose journalière ingérée par individu. (132)

## 22 – Influence du milieu

### 221 – Facteurs intrinsèques

#### 2211 – Influence de la composition

Les défauts du cristal constituent des sites potentiels d'attaques préférentielles pour des phénomènes de corrosion électrochimique. C'est ainsi que les dislocations, les craquelures ou criques, et le travail à froid vont jouer un rôle sur la corrosion. Les effets du travail à froid (polissage, dégrossissage, usinage, activation de crochet, etc.) ont une importance non négligeable sur le phénomène de corrosion. Les dislocations émergeant à la surface du métal peuvent être aussi le siège d'une attaque préférentielle. Il se forme de minuscules crevasses cristallographiques (ou criques), ce qui accentue le courant de corrosion. (43)

Les propriétés mécaniques et la résistance à la corrosion peuvent être significativement modifiées durant la cuisson de la céramique. Plusieurs études ont montré une diminution de la dureté ou de la résistance d'alliages non nobles après un cycle de cuisson de céramique. (101)

#### 2212 – Influence de l'état de surface

##### ❖ des alliages :

L'état de surface du matériau joue un rôle très important, puisque c'est là que prennent naissance toutes les fissures, piqûres ou crevasses dans les cas de corrosion d'alliages de métaux non précieux, dite « localisée », et à laquelle sont particulièrement sensibles tous les alliages dérivés des aciers et alliages nickel-chrome. La nature du polissage final de la surface métallique insérée dans le milieu buccal devient par conséquent un paramètre important de l'appréciation du comportement électrochimique de l'alliage et de sa biocompatibilité. Sachant que l'état superficiel d'une pièce comprend à la fois la structure microgéométrique de la couche extrême du matériau et la structure physicochimique des couches superficielles sous-jacentes, cet état physicochimique dépend lui-même des conditions de traitements mécaniques et thermiques des alliages. (49)

Le polissage d'une pièce métallique est une opération qui consiste à rendre la surface plane et brillante de façon à ce qu'elle ne présente aucune rayure susceptible de compromettre sa fonction ou sa tenue en service, c'est-à-dire son intégration biofonctionnelle.

*Sur le plan biologique*, il est important que les éléments métalliques soient parfaitement polis, c'est-à-dire lisses, brillants et propres. Ainsi il n'y aura pas de rétention de plaque bactérienne, les phénomènes de relargage de produits toxiques, suite à une corrosion, seront minimisés ou évités ; enfin, aucune infiltration ne pourra se faire.

*Sur le plan mécanique*, un état de surface irréprochable accroît la solidité et la longévité des pièces sollicitées par diminution de la corrosion, notamment de la corrosion par piquûre et crevasse. (50)

❖ des céramiques :

Les qualités biologiques majeures de la céramique lui sont essentiellement données par son état de surface, par la qualité de la couche de glaçage, limitant la fixation des produits de dégradation buccaux, de la plaque bactérienne, et facilitant le nettoyage. (91)

Les problèmes de biocompatibilité associés à un défaut de l'état de surface du matériau ne dépendent pas de la céramique elle-même, mais plutôt d'une mauvaise mise en œuvre des techniques de polissage. La structure et la texture d'un matériau (macroporosités, microporosités) ont une incidence directe sur l'accumulation de la plaque. Ainsi, après le compactage et l'étape de frittage, la dernière étape, c'est-à-dire le glaçage, est indispensable pour éliminer les quelques porosités qui peuvent persister à la surface de la céramique. Il est important de les éliminer afin qu'elles ne constituent pas des zones de progression bactérienne et de stagnation des fluides buccaux pouvant être à l'origine de plages de développement de la plaque bactérienne et par voie de conséquence de problèmes parodontaux (41). De plus, un polissage soigneux des surfaces prothétiques est indispensable après d'éventuelles retouches prothétiques. D'une manière générale, lorsque le polissage est correctement réalisé, on obtient un bon état de surface et peu de problèmes de rétention de la plaque bactérienne. De plus, le polissage permet d'obtenir des rugosités inférieures à 0,2 µm, induisant une abrasion minimisée vis-à-vis des dents naturelles antagonistes. (44)

L'état de surface intervient directement dans l'importance des réactions toxiques ou allergiques ainsi que dans les irritations mécaniques. La revue de la littérature a permis de mettre en évidence que les céramiques à base de disilicate de lithium ne sont pas biologiquement inertes. Elles provoquent une diminution de l'activité mitochondriale de 50 % à 70 %. Il existe donc un risque biologique initial qui cependant diminue rapidement avec le temps. Les auteurs formulent l'hypothèse que ce phénomène serait lié à la perte d'éléments présents dans le matériau. Il est également important de spécifier que si les prothèses à base de disilicate de lithium subissent un polissage soigneux, ce risque d'apparition de réactions cellulaires s'avère négligeable. De leur côté, les autres types de céramiques n'ont pas une cytotoxicité qui varie en fonction de leur état de surface. Ainsi, après une utilisation en bouche de plusieurs années, même si la surface ne présente pas un poli irréprochable, il n'y a aucun risque vis-à-vis de la cytotoxicité. (44)

## 222 – Facteurs extrinsèques

L'environnement buccal est particulièrement favorable à la corrosion. Celle-ci est principalement de type électrochimique et la salive joue le rôle d'électrolyte. Les variations de température (repas chauds, froids), de pH, et de composition participent à ce phénomène. (19)

### 2221 – Influence de la salive

La salive, sécrétion d'une grande complexité, est l'élément essentiel de l'environnement buccal. De nombreux éléments ont une influence sur ses propriétés : nature des aliments, liquides ou médicaments ingérés; variation de température intra orale ; différence d'aération selon les zones considérées ; variation de composition salivaire ; présence de plus ou moins grande quantité de plaque dentaire acidogène ou de tartre. (19)

Les études de Ricard (100) et de Robert (102) ont montré que la salive pouvait avoir un rôle important sur la dégradation de certaines céramiques. Cette dégradation se traduit par une altération de l'état de surface de ces dernières entraînant un relargage ionique. En effet, les molécules d'eau diffusent à l'intérieur de la céramique et réagissent avec les atomes d'oxygène pour former des ions hydroxydes qui diffusent à l'extérieur du matériau avec des ions alcalins afin de maintenir la neutralité électrique : il y a dégradation.

### 2222 – Influence des forces masticatoires

La mastication représente une sollicitation mécanique importante entraînant une usure du matériau. La multiplicité de ces sollicitations dans le temps peut provoquer des microdégradations ou des ruptures par fatigue. (63)

Différentes machines ont été mises au point pour tester cette influence, le but étant de simuler au mieux la mastication en conditions de pression, de température et de contexte salivaire afin de rendre les résultats les plus extrapolables possibles. (12)

L'une d'entre elles a été mise au point à Nancy, à la demande du Dr. Archien. Elle comporte un banc d'usure permettant de tester un échantillon normalisé. Son élaboration est décrite en détail dans la partie expérimentale de ce travail.

### 2223 – Influence du pH

Les variations de pH constituent également un facteur important dans les risques de corrosion endobuccale. Le pH de la salive humaine est compris entre 6,2 et 7,6. Au moment des repas, le pH de la salive diminue (**115**). Le pouvoir tampon de la salive assure la régulation du pH dans la cavité buccale et peut affecter directement la longévité des restaurations. (**69**)

La revue de la littérature a pu mettre en évidence les conclusions suivantes :

- les alliages nobles et high-noble sont plus résistants à un pH faible par rapport à un alliage à base de Ni, en terme de relargage ionique.
- une exposition transitoire (30 min) à un milieu acide d'alliages nobles n'augmente pas leur relargage ionique. Au contraire dans certains cas le relargage est diminué.
- une exposition transitoire à un milieu acide d'un alliage à base de Ni augmente de manière conséquente le relargage de Ni : autant de Ni relargué en 30 min en milieu acide qu'en 1 an en environnement neutre. (**101, 135**)
- la diminution du pH augmente le relargage ionique du titane, mais ce dernier libère peu d'ions en milieu aqueux par rapport aux autres alliages utilisés en odontologie.
- en milieu acide, la dégradation de certaines céramiques est accélérée. (**83, 100**)  
(cf. diagrammes potentiel/pH en Annexe VII)

### 2224 – Influence du fluor

Bien que les traitements de fluoration soient indiqués pour certains patients, il a été prouvé que ces traitements sont contre-indiqués en présence d'alliages. Ils sont responsables, notamment, de micro piqures pouvant initier une corrosion par crevasse. Ils empêchent également la reformation d'une couche protectrice de passivation. (**93, 109**)

Dans leurs études, Martin et Ricard ont utilisé du fluorure de sodium (NaF) pour accélérer la dégradation des céramiques étudiées. (**75, 100**) Ce dernier augmente le relargage d'ions en particulier les ions  $Al^{3+}$  pour les céramiques feldspathiques conventionnelles.

### 2225 – Influence de la flore bactérienne

Il existe une corrosion induite par les microorganismes : la MIC (Microbial Induced Corrosion). Certaines bactéries peuvent provoquer une corrosion des aciers, notamment le *Thiobacillus*, mais il est peu fréquent dans le domaine des biomatériaux. (80)

Sourdot (115) a étudié l'influence de *Desulfovibrio fairfieldensis* sur le comportement en corrosion du titane. Elle a conclu que cette bactérie diminue la résistance à la corrosion et accélère les phénomènes de corrosion initiés par d'autres facteurs du milieu buccal.

Dans la plupart des situations, les micro-organismes ne s'attaquent pas directement aux métaux, mais modifient, par leur métabolisme, la physico-chimie à l'interface matériau-environnement (pH, concentration en oxygène, libération de complexant...) créant des conditions pouvant initier ou accélérer la corrosion. (39, 115)

### 2226 – Autres

Les liquides physiologiques (et tout ce que l'on regroupe sous l'appellation générale de fluides extracellulaires) peuvent constituer, dans certains cas, un second électrolyte agissant sur les reconstitutions dentaires. Ceci explique que, même en milieu plus ou moins anaérobie (sillon gingivo-dentaire et zones occluses), il puisse y avoir corrosion.

Le sang, qui peut être présent dans la cavité buccale au niveau des zones tissulaires inflammatoires ou traumatisées, constitue également un électrolyte particulièrement sévère. (43)

## **23 – Moyens d'évaluation de la résistance des matériaux**

Les phénomènes de dégradation en milieu buccal sont lents et complexes. L'évaluation de ces phénomènes se fait grâce à des simulations, modélisation en laboratoire, à l'aide de salive artificielle. On distingue des méthodes d'évaluation qualitatives : observation de l'état de surface ; et quantitatives : mesures de courants, pesée de précision, dosage des éléments relargués. (12, 115, 132)

## 231 – Étude de l'état de surface

### 2311 – Évaluation du ternissement

Utilisés aussi bien in vitro qu'in vivo, les examens visuels permettent une évaluation qualitative du comportement à plus ou moins long terme des pièces ou restaurations métalliques. Cela permet, par exemple, de déceler l'initiation d'un processus de corrosion par l'observation de piqûres ou par une modification du pouvoir réflecteur de la surface métallique. (115) Ces méthodes permettent de comprendre et de prévoir le comportement des matériaux dans des conditions données, en particulier en travaillant dans des conditions simulant au mieux le milieu auquel on destine l'alliage. In vivo, l'appréciation qualitative est un élément essentiel des études cliniques ; bien qu'elles doivent en général s'échelonner sur plusieurs années, ces études ont le mérite de se situer directement dans la réalité du milieu buccal. Le processus de corrosion se traduisant cliniquement par l'apparition de ternissement, détérioration marginale et de colorations des tissus dentaires, plusieurs études ont évalué cliniquement la résistance à la corrosion de différents types d'amalgames en fonction de leur temps de séjour en bouche. Dans ce type d'étude, les performances comparatives des alliages sont déterminées par classement de macrophotographies. Ces méthodes, dont le point faible reste la part de subjectivité difficilement contrôlable de l'évaluateur, et surtout la nécessaire longue durée du suivi de la restauration, doivent être complétées par des méthodes quantitatives généralement conduites in vitro. (121)

Brogniez et coll. (13) ont testé la résistance à la corrosion d'une résine acrylique à usage dentaire par un peroxyde alcalin (à base des produits commerciaux couramment utilisés pour le nettoyage des prothèses amovibles). Un des critères d'évaluation était la modification de teinte par examen visuel. (Fig.25)



**Figure 25** : Exemple de modification de l'état de surface visible à l'œil. (80)

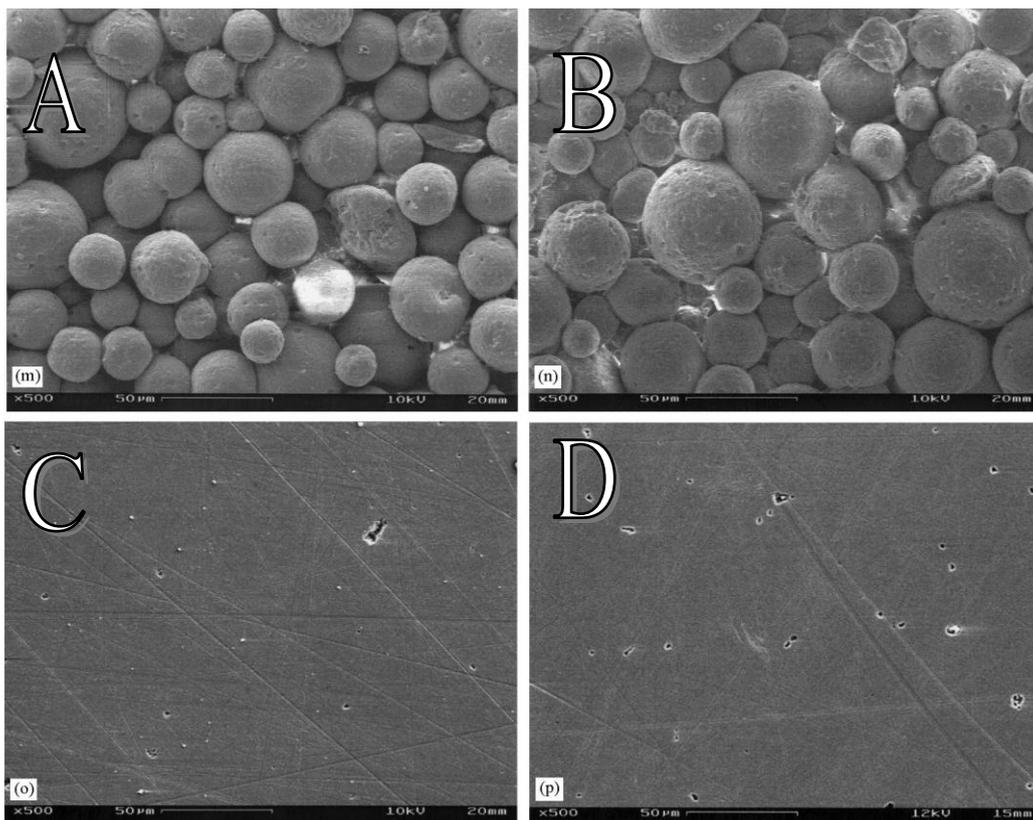
2312 – Observation au M.E.B. (microscope électronique à balayage)

C'est l'examen micrographique qui permet de mettre en évidence la morphologie de la corrosion (*121*). Une étude de l'état de surface est réalisée avant et après passage en solution. Des repères sont réalisés sur l'échantillon afin de situer la zone à observer.

Nous pouvons citer quelques exemples d'études s'appuyant sur des études au M.E.B. :

- Lin et coll. (*70*) ont étudié l'influence de la cuisson de céramique sur l'état de surface de chapes en Ni-Cr. Un des critères d'évaluation était l'observation au M.E.B.

- les études sur la corrosion des céramiques menées en par Ricard, par Milleding (*Fig.26*) et par Robert, avaient comme critères d'évaluation l'observation au microscope électronique à balayage de l'évolution de l'état de surface des échantillons (*83, 100, 102*) ; également les études de Bentahar, de Sourdot, de Wylie, de Viennot. (*8, 115, 126, 139*)

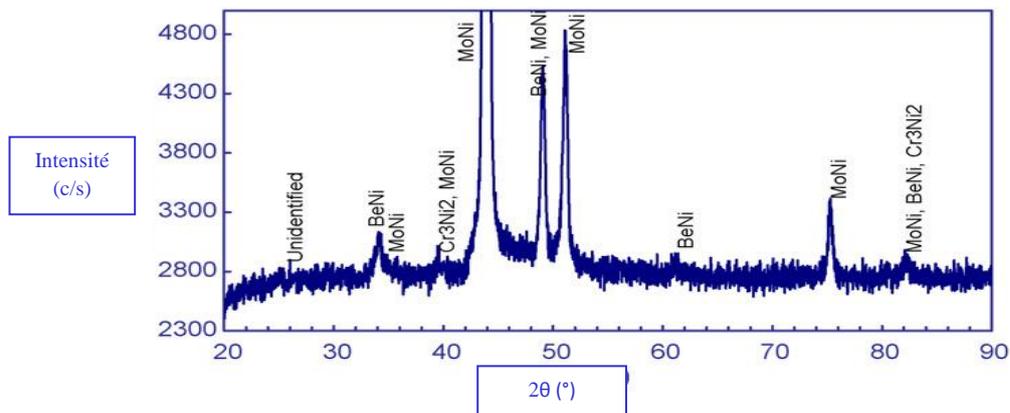


**Figure 26** : Exemple de vue de l'état de surface d'une céramique avant (A, C à fort grossissement) et après attaque (B, D à fort grossissement), au MEB, selon Milleding. (*83*)

## 2313 – XRD et XPS

Lin et coll. (70), ont utilisé la spectrométrie photo électronique X (Fig.27), ou spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (en anglais, X-Ray photoemission spectrometry : XPS). C'est une méthode physique d'analyse chimique pour déterminer la composition chimique de la surface et de la subsurface des échantillons, avant et après cuisson de la céramique. Les résultats sont donnés sous forme de courbes avec des pics en fonction des différents éléments.

Cette même étude a aussi utilisé la diffractométrie de rayons X (DRX, on utilise aussi souvent l'abréviation anglaise XRD pour X-ray diffraction). C'est une technique d'analyse fondée sur la diffraction des rayons X sur la matière, pour obtenir des informations sur la composition en termes de phases de l'alliage testé en surface. Les résultats obtenus sont également donnés sous forme de courbes (diffractogrammes).

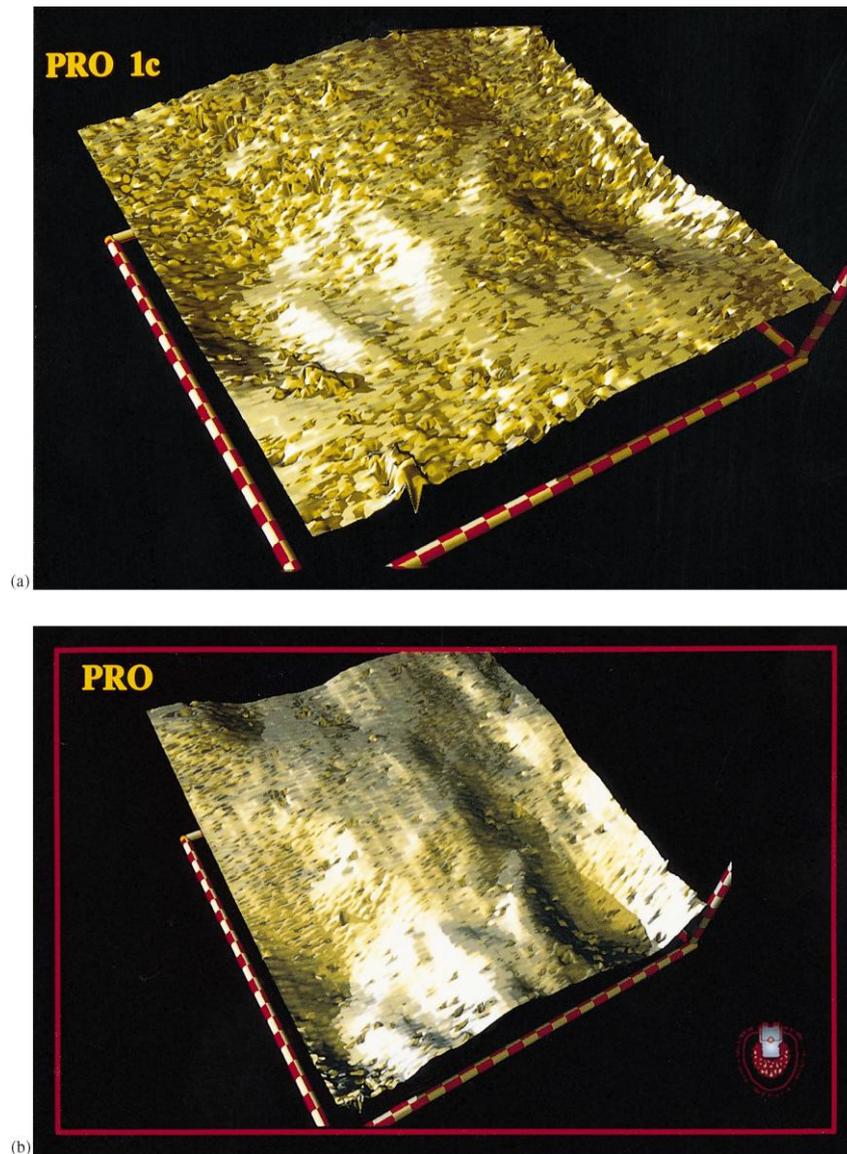


**Figure 27** : Exemple de courbe de résultat d'une XRD sur un alliage de Ni-Cr, selon Lin. (70)

Ce type d'étude de surface fournit des données quantitatives de l'effet de la corrosion, contrairement à l'observation visuelle et M.E.B.

## 2314 – Laser

Dans l'étude de Milleding (83), l'état de surface et la topographie du matériau céramique ont été évalués par profilométrie laser (Fig.28), à l'aide d'un scanner profilomètre à laser confocal. Un point laser He-Ne travaille comme un stylet optique et donne des informations très précises sur le relief. La même zone de surface est scannée avant et après le passage en solution corrosive.



**Figure 28** : Exemple d'image obtenue par profilométrie laser. (83)

## 232 – Étude du relargage ionique

### 2321 – Méthodes spectroscopiques

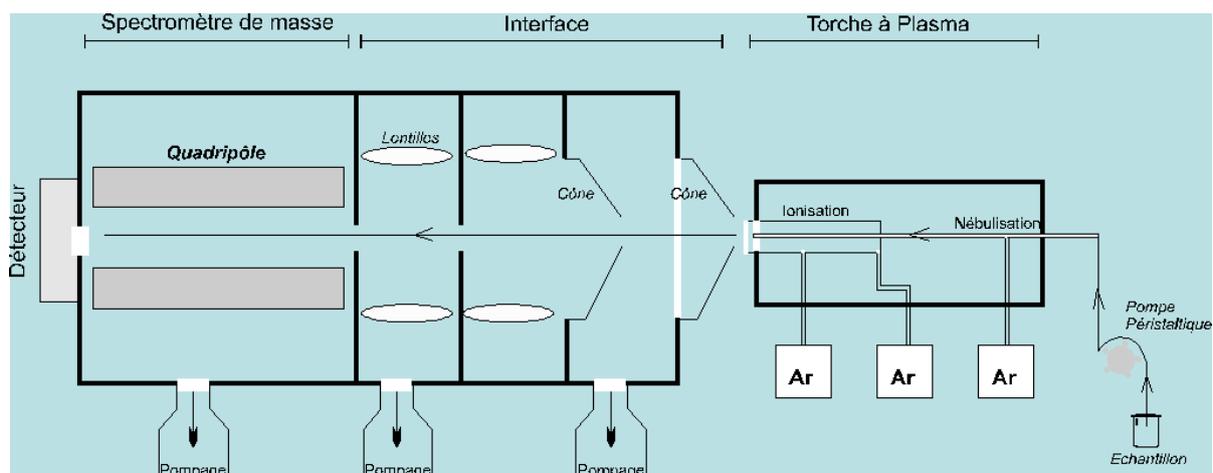
Les méthodes spectroscopiques sont des méthodes analytiques fondées sur la mesure d'une radiation électromagnétique et de ses interactions avec l'échantillon.

Une molécule (ou un atome) est caractérisée par son niveau d'énergie fondamental (l'état dans lequel elle se trouve normalement) et par l'ensemble des états excités que cette molécule peut atteindre.

Dans un état excité, la molécule possède un niveau d'énergie supérieur à celui de l'état fondamental. Les états excités ayant des niveaux d'énergie bien définis, les passages entre les différents niveaux ne peuvent s'effectuer qu'avec une absorption (passage à un niveau d'énergie supérieur) ou une libération d'énergie (passage à un niveau d'énergie inférieur), correspondant exactement à la différence d'énergie entre ces deux niveaux. Cette énergie peut, dans certains cas, s'exprimer sous la forme d'une radiation électromagnétique de longueur d'onde bien précise. L'ensemble des longueurs d'ondes, qui correspondent à des transitions énergétiques dans la molécule, est une caractéristique de la molécule étudiée. (9)

L'échantillon en solution est atomisé, puis les atomes sont portés dans un état excité par une source de chaleur. Ils se désexcitent en émettant, dans le visible ou l'ultraviolet, les raies caractéristiques de leurs niveaux d'énergie. Plusieurs gammes de température peuvent être atteintes suivant le système d'atomisation utilisé. On peut obtenir des températures de 1 700 à 3 000 K (soit 1 400 à 2 700 °C) avec une flamme, 4 000 K avec un arc électrique, 7 000 K avec un plasma. L'étincelle permet, par excitation électrique, d'atteindre des températures équivalentes à 40 000 K. Les performances obtenues avec les torches à plasma inductif sont assez remarquables. L'excellente stabilité couplée avec un faible bruit de fond et une relative insensibilité aux effets de matrice en font une méthode de choix pour de nombreuses applications. La caractéristique essentielle de cette technique est qu'elle permet de travailler sur cinq ordres de grandeur en concentration. (9)

- *spectrométrie de masse* : les molécules sont ionisées et fragmentées en une grande variété d'ions de masse plus faible. Sous l'effet d'un champ électrique ou magnétique, ces différents ions sont séparés en fonction de leur rapport masse/charge (**Fig.29**). Le diagramme représentant la fréquence des ions en fonction du rapport masse/charge constitue le « spectre » de la molécule. Celui-ci est caractéristique de la molécule.



**Figure 29** : Schéma d'un spectromètre d'émission à plasma. (100)

De nombreuses études l'utilisent pour tester le relargage de matériaux dentaires, alliages métalliques comme céramiques (*1, 2, 26, 56, 58, 62, 70, 71, 74, 136*).

### 2322 – Techniques gravimétriques

La réaction d'oxydation au niveau d'une surface métallique libère des ions en solution :  $M \rightarrow M^{n+} + ne^-$ . Cela se traduit théoriquement par une perte de masse du métal oxydé, dont la simple pesée avant et après immersion dans un milieu corrosif devrait indiquer l'étendue de la dégradation.

Cependant, cette méthode n'est pas significative pour la corrosion des alliages dentaires. En effet, ceux-ci s'oxydent très lentement, donc les valeurs à mesurer sont trop faibles et les réactions avec le milieu sont complexes. Ainsi, les mesures peuvent être faussées par la réaction de cations formés lors de l'oxydation anodique avec des anions du milieu d'essai, aboutissant à la formation de composés insolubles adhérant à la surface du matériau. (*100, 115, 121*)

Ricard, dans son étude évaluant le comportement de céramiques en salive artificielle (*103*), conclut que les pertes de masses sont très faibles, de l'ordre de grandeur de la précision de la balance utilisée (0,1 mg). Ses mesures ne sont donc pas exploitables.

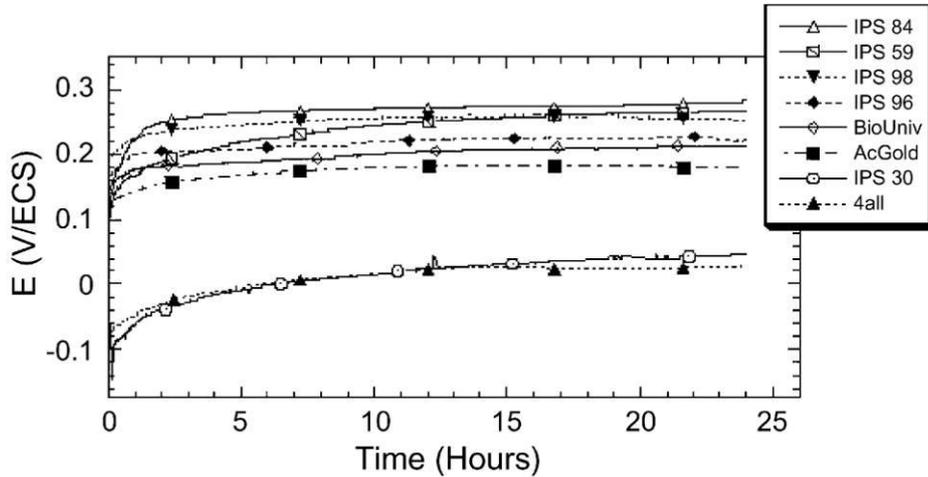
En revanche, dans le cadre d'études faisant intervenir une simulation de l'usure par mastication, cette mesure serait plus vraisemblablement exploitable.

### **233 – Études électrochimiques**

La mise en place d'un métal dans un milieu biologique provoque son attaque le plus souvent oxydative : c'est la corrosion. L'espèce en solution gagne des électrons et il y a donc transfert de charges électriques entre le métal et la solution. (*89*)

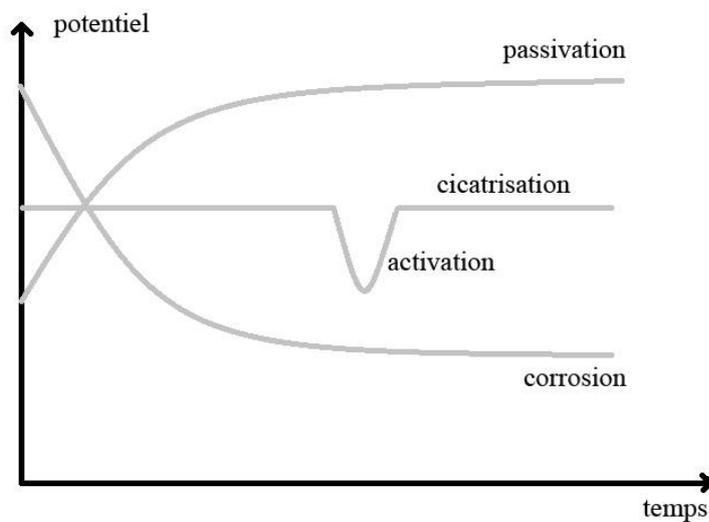
### 2331 – Mesure du potentiel de repos

Aussi appelé potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ), il s'agit d'évaluer le potentiel en circuit ouvert d'une électrode, le plus souvent « in vitro » mais également « in vivo » au moyen d'un millivoltmètre. Ces mesures font appel à un montage à deux électrodes : l'électrode de travail à tester, et une électrode de référence, qui peut être classiquement l'électrode au calomel saturé (ECS). On obtient des courbes potentiel/temps permettant d'apprécier les modifications de la surface du métal en fonction du temps de séjour dans un milieu donné (*Fig.30*).



**Figure 30** : Évolution du potentiel de repos en fonction du temps pour 8 alliages testés pendant 24h, selon Al-hity. (1)

Les variations de potentiel enregistrées renseignent sur la dégradation, la passivation ou l'immunité d'une surface métallique (**Fig.31**). Cependant, le déplacement du potentiel de corrosion d'un métal vers des valeurs plus nobles n'est pas toujours corrélé avec une augmentation de la résistance à la corrosion. Il est donc indispensable de mesurer parallèlement la valeur de l'intensité du courant de corrosion. (121)



**Figure 31** : Courbes de potentiels de repos en fonction du temps. L'allure de la courbe correspond au comportement électrochimique.

La valeur du potentiel que prend le métal dans la solution quand l'état d'équilibre a été atteint, s'appelle le potentiel d'électrode (ou potentiel d'abandon). Ce potentiel peut être mesuré dans des conditions définies (température et concentration) comparativement à une électrode standard comme l'électrode à hydrogène : on parle alors de potentiels normaux. Plus ce potentiel normal est élevé plus la résistance à la corrosion est grande, plus le potentiel normal est négatif plus la réactivité du métal (c'est-à-dire la quantité de métal dissous dans le milieu) est grande. Les métaux ayant les potentiels normaux les plus élevés sont les métaux nobles. Il est habituel de classer les métaux selon une échelle galvanique du plus noble au moins noble. (89) (cf. *tableau 18, page 70*)

### 2332 – Courbes intensité potentiel

Appelées encore courbes de polarisation, elles sont obtenues par des essais voltampérométriques « in vitro » utilisant des montages à trois électrodes. Un potentiostat génère un potentiel entre l'électrode à étudier et une électrode de référence ; le courant résultant est mesuré sur une contre-électrode de platine. Les voltampérogrammes obtenus conduisent à des valeurs numériques d'intensité de courant de corrosion  $I_{\text{corr}}$  exprimé en mA,  $\mu\text{A}$ , voire  $\text{nA}/\text{cm}^2$  et de résistance de polarisation  $R_p$  exprimée en  $\Omega$ ,  $\text{k}\Omega$ , voire  $\text{M}\Omega.\text{cm}^2$ . Les expériences sont effectuées selon deux protocoles complémentaires : tout d'abord un balayage à faible amplitude de variation de potentiel au voisinage du potentiel libre permet de simuler les conditions stationnaires du métal en milieu liquide. Puis, un balayage à plus large variation de potentiel permet d'observer et d'identifier les réactions d'oxydation et de réduction. Différentes séquences méthodologiques assurent la caractérisation du comportement électrochimique d'un métal ou d'un alliage donné dans des conditions parfaitement définies : nature de l'électrolyte, concentration en oxygène, température, intervalle de potentiel choisi pour les essais potention-cinétiques, vitesse de balayage, rotation de l'électrode, degré de polissage de l'échantillon...

La validité des résultats obtenus est fortement dépendante des conditions expérimentales dans lesquelles les alliages dentaires sont testés. L'examen des courbes intensité-potentiel permet de caractériser le comportement électrochimique du métal dans un milieu électrolytique donné : aptitude à la passivation (courant diminuant et atteignant des valeurs proches de zéro) ou à la corrosion par piqûres (oscillations des valeurs de courant dans un domaine de potentiels plus ou moins large).

Cependant, ces méthodes, pour lesquelles les conditions ne correspondent pas exactement à la réalité, ne constituent pas une panacée et doivent toujours être complétées par d'autres méthodes telles la micrographie toujours indispensable, ou l'étude de la modification des propriétés mécaniques. Dans la pratique, on retiendra que plus la valeur de  $R_p$  est élevée (de l'ordre du  $\text{M}\Omega.\text{cm}^2$  pour le titane et ses alliages), plus l'alliage est résistant à la corrosion, le courant de corrosion  $I_{\text{corr}}$  est alors extrêmement faible (de l'ordre du  $\text{nA}/\text{cm}^2$  pour le titane). À l'inverse, un alliage pour amalgame sera caractérisé par une valeur de  $R_p$  beaucoup plus faible (de l'ordre du  $\text{k}\Omega$ ) associée à un courant de corrosion plus important de l'ordre du  $\mu\text{A}$ , voire du mA par unité de surface. (115, 121)

## 234 – Tests d'usure

### 2341 – Notions élémentaires

L'usure tribologique et la bio-tribo-corrosion définissent l'usure comme un phénomène complexe subséquent à de nombreux processus. Parmi ceux-ci, il existe :

- *Usure de deux corps (two-body abrasion)*

Les surfaces des deux matériaux sont en contact direct l'une de l'autre. A une échelle microscopique, aucune surface n'est totalement lisse, ainsi, les aspérités de chacune se rencontrent. Durant les mouvements, les surfaces vont se déformer ou se fracturer l'une, l'autre. Si les deux surfaces sont fragiles, il y aura une fracture des aspérités. Si il y a une différence de dureté, la surface la plus dure va creuser, user, l'autre, éventuellement jusqu'à la rupture. Avec le temps, l'effet cumulatif de ces pertes microscopiques se manifeste par une usure. En bouche, ce phénomène se produit plus particulièrement par le bruxisme, en dehors des phases de mastication. L'attrition est une forme d'usure à 2 corps. C'est une usure physiologique résultant des contacts dento-dentaires, sans l'intervention de substance étrangère. Elle cause une usure localisée aux contacts occlusaux. Dans les secteurs postérieurs la perte moyenne d'émail au niveau des contacts occlusaux est d'environ 41µm par an. **(63)**

- *Usure de trois corps (three-body abrasion)*

Dans ce type d'abrasion, les deux surfaces ne sont plus en contact direct, un troisième matériau s'interpose entre elles. En bouche, ce type d'usure se manifeste lors de la mastication. Le troisième matériau est alors le bol alimentaire. Le phénomène d'usure dépend alors du potentiel abrasif de l'alimentation. Ce type d'usure ne concerne plus seulement les points d'occlusion dento-dentaire. Lors de la mastication du bol alimentaire, on observe tout d'abord une usure de toute la surface occlusale, puis, au fur et à mesure que l'épaisseur du bol entre les deux surfaces diminue, l'usure se répartit entre la surface occlusale des zones de « fuite » du bol alimentaire. **(63)**

- *Usure par fatigue*

La diffusion, génère des mouvements des atomes de surface, qui sont transférés en subsurface entraînant une rupture des liaisons intermoléculaires et une zone de fragilité. Ces zones de fragilité peuvent se rejoindre, on peut alors observer une perte de fragment de matériau, c'est l'usure par fatigue.

- *Usure tribochimique*

Ou érosion dentaire. Ce n'est pas un processus d'usure à proprement parler. Certains éléments en contact avec les surfaces, de par leurs compositions chimiques, peuvent fragiliser les liaisons intermoléculaires de surface, et ainsi potentialiser les autres processus d'usure. En bouche, ce processus est dû à des substances acides. Elles peuvent être extrinsèques : alimentation acide, ou intrinsèques : reflux gastrique. Ce processus n'affecte que les molécules de surface, mais l'action conjuguée des autres phénomènes d'usure retire cette pellicule fragilisée, ainsi l'érosion continue dans les couches sous-jacentes, précédemment non concernées par ce phénomène.

- *Usure adhésive*

Ce phénomène se produit lorsqu'il y a une pression forte entre les surfaces, pouvant entraîner une « soudure à froid » entre les aspérités des différentes surfaces. Si le processus continue, les zones soudées se fracturent, mais pas au niveau de la ligne originale de fusion. On retrouve ainsi des plaques de matériaux qui se séparent d'une surface pour se « souder » à l'autre. Ce phénomène est habituellement associé aux métaux, mais se retrouve aussi sur des polyméthacrylates de méthyle. (63)

### 2342 – Cinétique de la mastication

Les machines d'usure doivent simuler au mieux la mastication telle qu'elle se produit dans la cavité buccale. Cela implique la définition des forces et des mouvements caractérisant la mastication.

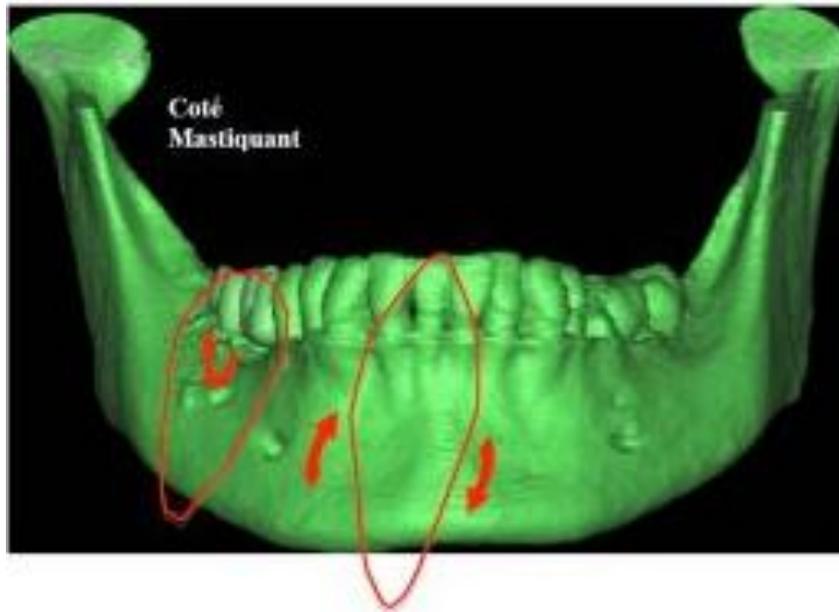
- *Force*

Les machines d'usure doivent générer des forces équivalentes à celles constatées en bouche. Les mesures ont rapporté des valeurs allant de 20 à 120 Newton. Ces valeurs sont fonctions de l'âge, du sexe, du secteur concerné (antérieur ou postérieur), et de la consistance du bol alimentaire. (53)

- *Mouvement*

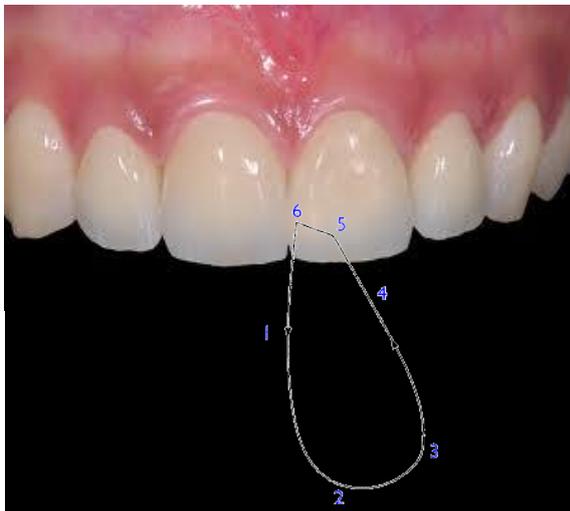
Le mouvement mandibulaire lors de la mastication est décrit généralement dans le plan frontal et dans le plan sagittal (profil) par le déplacement du *dentalé* (point anatomique correspondant à l'extrémité supérieure de la couronne de l'incisive centrale mandibulaire).

La figure 32 décrit le mouvement de la mandibule dans le plan frontal lors de la mastication.



**Figure 32** : Trajet du *dentalé inférieure* lors d'un cycle masticatoire à droite examiné dans le plan frontal.

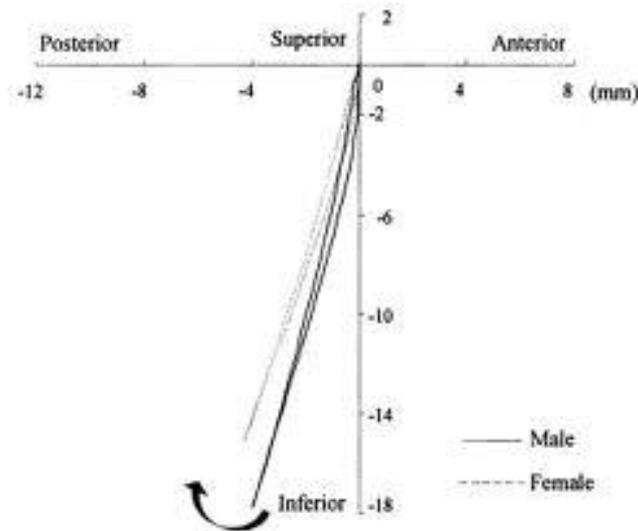
Le trajet du *dentalé inf.* dans le plan frontal présente plusieurs phases distinctes matérialisées sur la figure 33.



1. *Trajet d'ouverture buccale*
2. *La langue balaie la nourriture sur les surfaces occlusales et la mandibule se décale latéralement.*
3. *Le bol alimentaire est rassemblé et positionné sur les faces occlusales des molaires*
4. *Phase d'écrasement du bol alimentaire et déplacement médial.*
5. *Contact dento-dentaire, glissement cuspide/cuspide.*
6. *Position d'engrènement maximal (OIM) en rapport cuspide/fosse : déglutition*

**Figure 33** : Trajet du *dentalé inférieure* lors d'un cycle masticatoire à gauche examiné dans le plan frontal, décomposé en ses différentes composantes.

Le trajet du *dentalé inf.* dans le plan sagittal, plus simple, est présenté dans la figure 34.



**Figure 34** : Trajet du *dentalé inférieur* lors d'un cycle mastocatoire examiné dans le plan sagittal. (76)

- *Distance*

Durant la mastication, l'écart maximum entre les surfaces est en moyenne de 16 à 20mm. (53)

- *Temps de contact*

Le temps de contact entre l'indenteur et le matériau à tester doit être équivalent à ce qui est constaté en bouche, il doit aussi être gardé constant durant toute la phase de simulation. Ce temps de contact est compris entre 400 et 600ms par cycle mastocatoire. (53)

- *Mouvement de glissement*

Le glissement moyen constaté sur une première molaire est de 0.3mm vers l'avant (plan sagittal) et 0.18mm en latéralité (plan frontal). Un mouvement en latéralité devrait être intégré à la machine d'usure afin de tester la résistance à la fatigue du matériau. (53)

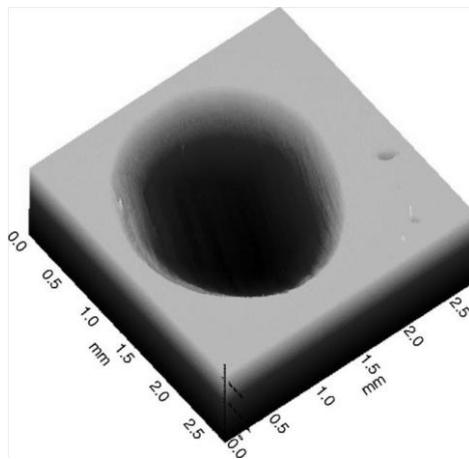
- *Nettoyage*

Le milieu buccal est baigné par la salive, par analogie, l'échantillon doit être débarrassé des débris d'usure éventuels présents à sa surface, soit par un flot liquidien, soit par la présence d'un « bol alimentaire » simulé.

## 2343 – Exploitation des résultats

Après avoir décrit les moyens de simuler au mieux la mastication, il convient d'énumérer les moyens de mesurer l'usure qui en découle. Les techniques à notre disposition sont (ces techniques sont détaillées plus haut) :

- la profilométrie
- le scannage 3D des surfaces (**Fig.35**)
- la pesée de précision
- l'observation à fort grossissement



**Figure 35** : Exemple d'image obtenue par scannage 3D, d'après Heintze. (52)

## **235 – Normes**

L'ISO 10993-14 :2001 spécifie deux méthodes permettant d'obtenir des solutions de produits de dégradation à partir des céramiques (dont les verres) dans un but de quantification. Elle donne également des lignes directrices pour l'analyse de ces solutions afin d'identifier les produits de dégradation. Étant donné la nature générale de la présente partie de l'ISO 10993, il convient de prendre en compte en premier lieu les normes spécifiques aux produits qui, lorsqu'elles existent, abordent la formation de produits de dégradation dans des conditions d'utilisation plus pertinentes. La présente partie de l'ISO 10993 aborde seulement les produits de dégradation générés par dissociation chimique des céramiques lors d'essais in vitro.

Aucune dégradation due à une contrainte mécanique ou une énergie externe ne relève de la présente partie de l'ISO 10993. Alors que l'ISO 6872 et l'ISO 9693 sont des essais de dégradation chimique, elles ne traitent pas de l'analyse des produits de dégradation.

Étant donné la gamme des céramiques utilisées dans les dispositifs médicaux et les différentes exigences d'exactitude et de fidélité des résultats, aucune technique d'analyse spécifique n'est identifiée. De plus, la présente partie de l'ISO 10993 ne fait état d'aucune exigence spécifique relative à des niveaux acceptables de produits de dégradation. Bien que ces matériaux soient conçus pour des applications biomédicales, l'activité biologique de ces produits de dégradation ne fait pas l'objet de la présente partie de l'ISO 10993.

L'ISO 6872:2008 spécifie les exigences et les méthodes d'essai correspondantes, relatives aux céramiques dentaires pour les restaurations fixes tout céramique, métallo-céramiques et des prothèses dentaires.

L'ISO 9693 :1999 spécifie des exigences et des méthodes d'essai pour les matériaux céramiques dentaires traités par coulage ou usinage, et pour les céramiques convenant pour être utilisées dans la fabrication des restaurations dentaires métallo-céramiques, ainsi que des exigences et des méthodes d'essai pour la structure composite. Les exigences de la présente Norme internationale s'appliquent aux matériaux métalliques et aux céramiques lorsqu'ils sont utilisés ensemble et que la conformité ne peut être revendiquée pour les matériaux métalliques seuls ou pour les céramiques seules.

3° PARTIE

LA SALIVE

## **3 – LA SALIVE**

Pour reprendre Robert (102), il y a deux types de salive, la salive naturelle, dont la qualité varie suivant de multiples facteurs, et la salive artificielle, dont la préparation varie suivant les techniques et les auteurs.

La salive est composée de sécrétions exocrines muco-séreuses théoriquement claires. Elle est issue de trois paires de glandes salivaires principales, chacune produisant un fluide de viscosité particulière, modifiant ainsi la composition et la texture de la salive totale, en fonction de leur sécrétion individuelle. (6)

Ce sont les glandes parotides, les glandes sous-maxillaires (sous mandibulaires) et sub-linguales, qui sont responsables de la sécrétion de 92 à 95 % de la salive.

Le reste de la sécrétion, 5 à 8 % est assurée par des glandes salivaires accessoires disséminées dans la cavité buccale, notamment les joues, le palais et les lèvres.

Chaque glande à un type de sécrétion particulier, variable dans le temps et avec les stimulations, le débit salivaire, et les heures de prélèvement. Le contrôle du flux salivaire se fait d'ailleurs par le système nerveux autonome.

Les méthodes de prélèvement et de dosage peuvent induire des résultats différents en particulier concernant la prolifération bactérienne et les taux protéiques.

La composition de la salive est donc très variable.

### **31– Salive totale**

#### **311 – Définitions de la salive totale et des autres types de salives**

La salive totale est constituée de la salive recueillie par expuition (fait d'expulser par la bouche les liquides qui s'y trouvent). C'est un mélange de différentes salives avec les éléments du fluide gingival, des bactéries et des cellules épithéliales provenant de la desquamation.

Salive : Solution aqueuse incluant en dilution de nombreux constituants organiques et inorganiques.

Salive partielle ou pure : salive sécrétée par un type de glandes.

Salive mixte: mélange du produit de sécrétion de toutes les glandes salivaires : parotides, sub-mandibulaires, sublinguales, glandes accessoires (= mineures), c'est la salive totale soumise à centrifugation afin de la débarrasser des bactéries et, des cellules épithéliales desquamées. Cela permet une analyse exacte du pool salivaire.

Fluide sulculaire : suintement naturel observable au niveau du sulcus gingival, transsudat par ultrafiltration du plasma. Son débit est fonction du degré d'inflammation du tissu parodontal. La salive mixte et le fluide sulculaire donnent le fluide buccal.

Le prélèvement :

- Salive totale : constituée à un moment donné en bouche, elle inclut les salives des différentes glandes, le fluide gingival, les bactéries, les leucocytes, les éléments cellulaires gingivaux ayant desquamés.

- Salive mixte : pour son obtention, on réalise une centrifugation pour tenter de retrouver la salive des glandes en la séparant des éléments cellulaires.

- Salive pure : salive que l'on retrouve dans l'ouverture de la glande : ostium (ex : Parotide : ostium du canal de Sténon).

Tout cela est aléatoire en fonction : des contaminations, des pertes d'éléments, des déformations de la sécrétion par production de stimulation : citron, caoutchouc... ou du stress du patient qui induit une surproduction de salive parotidienne (liquide visqueux comme de l'huile), et de salive sublinguale (sortie d'un jet d'eau).

### **312 – Constitution**

L'eau est à 99,5 % le constituant pondéral principal, il y a 0,3 % de substances organiques, et 0,2 % de phase minérale. La phase minérale inclut du calcium qui précipite sur la plaque dentaire et donne le tartre, qui endommage le parodonte. La concentration en  $K^+$  est supérieure à celle du sérum de 2 à 10 fois.

Sont inclus des éléments organiques et des sels minéraux (**Tab.23**), des cellules épithéliales des muqueuses buccales, ainsi que des micro-organismes (bactéries, champignons, parasites et virus).

#### 3121 – Composants ioniques.

Ions	Concentrations				
	Moyenne mg.L <sup>-1</sup>	Limites mg.L <sup>-1</sup>	Moyenne mmol.L <sup>-1</sup>	Limites mmol.L <sup>-1</sup>	Dans le plasma mmol.L <sup>-1</sup>
Bicarbonate	183,00	61 à 1830	3,0	1 à 30	23
Ca <sup>2+</sup>	70	20 à 115	1,75	0,5 à 2,8	2,4 à 2,6
Chlorures	1,00	0,88 à 1,17	29	25 à 33	104
Fluorures	-	0,01 à 0,30	-	0,52.10 <sup>-3</sup> à 15.10 <sup>-3</sup>	-
Iodures	-	-	0,010	0,005 à 0,020	0,55 à 1,18
Mg <sup>2+</sup>	7,30	2,43 à 12,15	0,30	0,1 à 0,5	0,74 à 0,92
Nitrates et nitrites	6	0,1 à 200	0,10	0,002 à 3,70	
Phosphates	170	60 à 700	5,50	1,94 à 22,61	0,96 à 1,30
K <sup>+</sup>	1,10	0,66 à 1,56	28,50	17 à 40	4,6
Na <sup>+</sup>	0,15	0,05 à 0,23	6,25	2,5 à 10	145
Thiocyanates	90	-	1,5	-	-

**Tableau 23** : Composition minérale de la salive, citée par Beauchat. (6)

Ils sont de l'ordre de 2,5 g.L<sup>-1</sup>.

Les cations les plus importants sont le Na<sup>+</sup> et le K<sup>+</sup>.

Les anions les plus actifs sont Cl<sup>-</sup> et HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Les ions HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ont un pouvoir tampon, et les ions thiocyanates (SCN<sup>-</sup>) sont bactériostatiques.

Il y a également des composés halogénés : F<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>.

Ces constituants ioniques viennent du plasma sanguin mais à des concentrations différentes, donc la salive n'est pas un filtrat plasmatique.

○ **Le bicarbonate et le gaz carbonique :**

La solubilisation du gaz carbonique dans le milieu buccal provoque la formation d'ions bicarbonates : HCO<sub>3</sub><sup>2-</sup> et H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ayant un pouvoir tampon. Ainsi ils contribuent au retour de la salive vers un pH plus alcalin, limitant la déminéralisation des dents.

- **Les ions  $\text{Ca}^{2+}$  :**

Le taux de calcium salivaire augmente avec les stimulations, il est toujours plus important dans les sous-maxillaires, et subit un rythme circadien, dit aussi rythme jour-nuit. Le calcium est présent sous deux formes : dialysable = Ca ionisé + Ca complexé (lié), et non dialysable. Il existe rarement totalement libre, il est en grande partie lié avec des macromolécules. Associé à des phosphates il sert à maintenir l'état de surface des dents par formation d'hydroxyapatite. Associé à des protéines il favorise l'adhésion des germes. Il a un rôle dans la formation du tartre, en effet sa solubilité dépend du pH salivaire, dont l'élévation provoque la précipitation des sels de calcium. À ce sujet, la concentration deux fois plus grande en ions calcium des glandes sous-mandibulaires par rapport aux glandes parotidiennes explique l'incidence plus forte du tartre au niveau du bloc incisivo-canine mandibulaire.

- **Les chlorures :**

L'ion  $\text{Cl}^-$  a une concentration salivaire inférieure par rapport à sa concentration plasmatique. Quand les glandes salivaires sont stimulées, la concentration en ions chlorures augmente fortement pour ensuite baisser durant toute la stimulation.

- **Les fluorures :**

Ils sont présents sous forme de fluorures de calcium et de sodium plus solubles dans la salive.

C'est un transport passif du fluor, qui fait qu'il est indépendant du débit salivaire, et dépend uniquement de la fluorémie, qui elle dépend de la quantité de fluor ingérée.

Le fluor a deux niveaux d'action, une action contre la fermentation bactérienne limitant la production d'acides, et une dans le renforcement de l'émail par la formation de fluoroapatite beaucoup plus résistante que l'hydroxyapatite.

- **Les iodures :**

L'iode se retrouve en concentration plus élevée dans la salive que dans le plasma. Les glandes salivaires participent comme la glande thyroïde à la concentration en iodures, et peuvent ainsi servir de marqueur du métabolisme de l'iode.

- **Les ions  $\text{Mg}^{2+}$  :**

Il est présent en faible quantité dans la salive.

- **Les nitrates et les nitrites :**

Ils sont d'origine alimentaire, ils passent alors par le sang, et ressortent par la salive. Il existe des endroits plus ou moins pollués en France, modifiant par l'absorption plus ou moins grande de nitrates et de nitrites environnementaux le taux salivaire de ceux-ci.

La flore buccale transforme les nitrates en nitrites qui sont absorbés avec la salive et forment des composés cancérigènes dans le corps humain.

○ **Les phosphates  $\text{PO}_4^{3-}$  :**

Ils sont beaucoup plus nombreux que dans le plasma.

Les phosphates salivaires sont essentiellement sous forme minérale, liés ou libres :

- dialysable : 68,7 %
- non dialysable : 29,7 %
- lié au  $\text{Ca}^{2+}$  : 1,6 %

Le phosphore salivaire entre dans la composition de 10 % des composés organiques.

S'ajoutant au phosphate dit organique car liés à des molécules organiques, les pyrophosphates empêchent la précipitation du phosphate de calcium lors de la sursaturation de la salive en calcium et phosphates.

Les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et phosphates sont maintenus en sursaturation salivaire par des protéines riches en proline et en tyrosine, prévenant ainsi la déminéralisation de l'émail et favorisant sa reminéralisation, et ce dès l'éruption de la dent, permettant la maturation amélaire.

○ **Les ions  $\text{K}^+$  :**

Il est le plus représenté des cations. Sa concentration salivaire est supérieure à celle du plasma, et diminue lorsque le débit salivaire augmente.

○ **Les ions  $\text{Na}^+$  :**

Son taux est lié au débit salivaire et augmente avec lui. Sa concentration est toujours inférieure à celle du plasma.

○ **Les ions thiocyanates :**

$\text{SCN}^-$ , l'ion thiocyanate est plus concentré dans la salive que dans le plasma. Les fumeurs en ont un plus fort taux proportionnellement à leur consommation tabagique.

Ce groupement soufré possède une action bactériostatique lorsqu'il se complexe avec la lactoperoxydase. In vitro il inhibe la croissance de *Lactobacillus casei* et de *Streptococcus mutans*.

### 3122 – Composants organiques

Principalement des protéines, à hauteur de 1 à 3  $\text{g.L}^{-1}$ , elles sont :

- intrinsèques : elles sont synthétisées par les glandes salivaires
- extrinsèques : elles proviennent du sérum sanguin

Intrinsèques :

L'amylase : synthétisée par les cellules séreuses surtout ;

La lipase : sécrétée par les glandes de Von Ebner, et ayant un rôle important dans la digestion des lipides surtout chez le nouveau-né ;

Des glycoprotéines et des mucopolysaccharides : les glycoprotéines adhèrent à la surface des dents et participent à la formation de la cuticule de l'émail.

Extrinsèques :

Les albumines ou immunoglobulines (Ig), surtout des Ig A, ayant un rôle dans le contrôle immunologique bactérien de la cavité buccale ;

Le lysozyme.

Substances à activité hormonale :

NGF (Nerve Growth Factor), EGF (Epithelial Growth Factor), dont le rôle est mal connu.

Mais aussi des glucides et des lipides.

## ❖ *Les protéines intrinsèques*

### ○ **Les enzymes salivaires :**

Elles sont nombreuses et ont un rôle important dans le milieu buccal.

On retrouve l'alpha amylase ou ptyaline, des peroxydases dont le lysozyme, et bien d'autres enzymes.

### ○ **L'alpha amylase :**

C'est un osidase, et c'est la seule vraie enzyme digestive de la salive, elle équivaut à 40 à 50 % des protéines de la salive mixte. Elle a une origine parotidienne principalement. Elle rompt la liaison  $\alpha$  1-4 de l'amidon et donne du maltose puis du glucose, mais aussi l'amylopectine et le glycogène ce qui donne du maltose, du glucose, du maltotriose et de la dextrine.

### ○ **Le lysozyme :**

Il agit par un système peroxydase (= oxydoréductase). Il représente 10 % des protéines totales. Il est sécrété par des cellules particulières des parotides et des glandes accessoires et par les leucocytes polynucléaires.

C'est un facteur naturel de défense non spécifique présent dans le lait et la salive, qui conduit à la formation d'hypothiocyanites qui sont très oxydantes et donc, inhibent les bactéries Gram + et Gram -, les champignons, les virus et les mycoplasmes, et même certaines cellules cancéreuses. Il va attaquer les constituants de la paroi bactérienne aboutissant à la mort de la cellule par action osmotique.

Cette enzyme s'adsorbe à la surface de l'émail et bloque la glycolyse, elle a donc un rôle dans le contrôle du développement de la plaque dentaire, et une action dans les parodontopathies.

### ○ **Les autres enzymes :**

Elles sont diverses et variées. Elles peuvent participer à la lyse des glucides, comme des protides ou des lipides. Ce sont des phosphatases acides, des cholinestérases, des ribonucléases, des lipases, des galactosidases ou des lactoperoxydases. Ces dernières associées aux thiocyanates ont une activité antibactérienne.

Toutes ces enzymes ne sont pas issues des seules glandes salivaires, elles proviennent également des bactéries et des leucocytes.

Une enzyme particulière, l'anhydrase carbonique, sécrétée par les glandes salivaires, pourrait avoir une action dans la régulation du pH salivaire.

- **Les glycoprotéines à activité groupe sanguin :**

Elles équivalent aux agglutinogènes A, B et E, formées à partir de précurseurs. Suivant qu'A et B sont exprimées, il existe une forme H ou Lewis, et il existe très peu de personnes gardant des précurseurs en bouche. 80 % des individus de la population ont une sécrétion de ces glycoprotéines à pouvoir antigénique (elles ressemblent à celles de la surface des hématies) et correspondant au groupe sanguin. Cette particularité est utilisée en médecine légale.

- **Les immunoglobulines (Ig) :**

Ce sont des glycoprotéines qui forment les anticorps. On retrouve surtout des Ig A sécrétoires mais, il y a aussi des Ig M, Ig G, des Ig D, et un peu d'Ig E. Certaines sont produites par les glandes parotides et les glandes accessoires mais, beaucoup viennent des plasmocytes, et donc ne sont pas intrinsèques mais, extrinsèques. Les Ig lient les germes pour empêcher leur fixation sur l'épithélium buccal.

Elles composent l'immunité buccale avec le lysozyme, la lactoferrine et les mucines.

- **Les mucines :**

Elles sont issues surtout des sécrétions sous-maxillaires et sublinguales. Elles sont responsables de la viscosité salivaire, variable suivant les glandes productrices (la salive parotidienne est ainsi beaucoup plus fluide).

L'enduit muqueux formé par ces glycoprotéines lubrifie le bol alimentaire et s'ajoute ensuite au mucus gastrique.

En milieu acide les mucines précipitent, entraînant avec elles les éléments fixés sur ce tapis muqueux, notamment les micro-organismes, elles ont ainsi un rôle dans le nettoyage de la cavité buccale. De plus, grâce à la présence d'un lysozyme protéolytique elles ont un pouvoir bactéricide, accentuant encore les capacités de nettoyage.

Il en existe 2 types : MG 1 très lourdes : 1000 kDa, et MG2 : 120 kDa.

Elles sont composées d'un squelette protéique avec beaucoup d'acides aminés, dont de la thréonine, de la sérotonine, et de la proline, et également une chaîne glucidique (surtout de l'acide sialique, dérivant de l'acide neuraminique).

Certains virus (oreillon, grippe) ont une neuraminidase, la sialidase, qui casse la glycoprotéine et favorise la pénétration des autres virus, car les mucines forment des tapis protecteurs à différents niveaux (ex : dans la mucoviscidose, elles forment un tapis sur les joues, les lèvres, les dents, la langue...).

MG 1, électro-négative, précipite en présence d'ions calcium, électro-positifs, et donne quelque chose ressemblant à de l'hydroxyapatite précipitant à la surface de l'émail, contribuant à la formation de la pellicule exogène acquise.

Les MG 2 interviennent pour lier les micro-organismes, il y a formation d'un réseau les piégeant. Celui-ci peut agglutiner des Ig A sécrétoires qui forment un film protecteur des surfaces dentaires et muqueuses. Il joue donc également un rôle dans la formation de la plaque dentaire, les germes ne s'accrochant directement sur les muqueuses que rarement.

Les PRP (Prolin-Rich Protein):

Elles peuvent être acides ou basiques ou glycosylées. Il en existe différents types : A, B, C, D.

**Les acides :** Les PRP A et C jouent un rôle dans la constitution de la pellicule exogène acquise (PEA), dans laquelle il y a surtout des mucines s'adsorbant à la surface de la dent. La PEA est la base de la plaque dentaire. Les protéines A et C ont un rôle dans la régulation du taux de calcium.

La PRP B est la stathérine, qui inhibe la précipitation du calcium. Ceci ne joue pas en faveur de la reminéralisation naturelle cependant, cela comporte tout de même un avantage, il y a moins de tarte.

**Les basiques :** dites PRP basiques sont le glutamate et la glycine.

**Les glycosylées :** elles appartiennent aux glycoprotéines.

#### ❖ *Les protéines extrinsèques*

Elles proviennent du plasma, ce sont les immunoglobulines, les macroglobulines, la transferrine... Elles proviennent également des cellules : des bactéries, des leucocytes, des cellules épithéliales (ex : le lysozyme a un rôle important, il est antibactérien, par sa capacité à détruire les parois bactériennes).

#### ❖ *Les substances à activité humorale*

Les glandes salivaires sont des organes susceptibles d'émettre des signaux de type endocrinien, ils sont de deux ordres : hormonaux ou « hormon-like ». (**Tab.24**)

Les signaux hormonaux :

Il en existe beaucoup de types mais, très peu en quantité, leur détection est donc difficile. On retrouve des hormones stéroïdiennes ainsi que des hormones polypeptidiques.

Les signaux « hormon-like » :

Leur action serait vraisemblablement plus de type paracrine, c'est-à-dire que les cellules productrices de ces signaux ont une action locale sur les tissus du voisinage.

	Rôle dans le métabolisme général et sur la fonction salivaire	Facteurs de régulation de leur concentration salivaire
<i>Hormones stéroïdes</i>	Synthèse du cholestérol dans la glande submandibulaire	
<i>Insuline</i>	Synthèse d'une hormone insuline-like dans la parotide chez l'animal. Les glandes salivaires auraient une implication fonctionnelle dans certains états pathologiques comme le diabète	
<i>Parotine</i>	Métabolisme ostéocalcique, glucidique et lipidique	
<i>Nerve growth factor</i>	Développement et conservation de l'intégrité fonctionnelle des voies sympathiques	Contrôle sympathique $\alpha$ -adrénergique Contrôle hormonal : androgènes, hormones thyroïdiennes
<i>Epidermal growth factor</i>	Stimulation des mitoses et régulation de la multiplication cellulaire	
	Facteur déterminant du développement et de la mise en place des structures faciales et buccodentaires	
<i>Kallicréine</i>	Régulation du débit vasculaire dans la glande salivaire (médiateur de la vasodilatation) lors des périodes sécrétoires	
<i>Rénine</i>	Régulation locale de la pression sanguine	Contrôle sympathique $\alpha$ -adrénergique et parasymphatique cholinergique Contrôle hormonal : androgènes
<i>Prostaglandine</i>	Stimulation du flux salivaire Modulation de la libération d'autres peptides synthétisés par les glandes salivaires comme la rénine	

**Tableau 24** : Tableau récapitulatif du rôle éventuel des hormones et substances hormone-like isolées dans les extraits de glandes salivaires (131).

**La parotine** : Première substance ayant permis d'envisager un rôle endocrinien des glandes salivaires, elle semble directement impliquée dans les mouvements hormonaux dépendants du fluide dentinaire.

**Les facteurs de croissance** : Il en existe plusieurs ayant divers rôles.

Le NGF (Nerve Growth Factor) venant en particulier des sous-maxillaires et dont l'action s'exerce sur la survie des cellules neuronales et la différenciation des neurones ;

L'EGF (Epidermal Growth Factor) jouant un rôle dans le développement et la mise en place des structures faciales et bucco-dentaires mais aussi, dans le processus de digestion en tant que régulateur ;

Le TGF (Tumoral Growth Factor) qui a un rôle dans la cyto-différenciation des fibroblastes.

**La kallicréine** : Elle ressemble à la PRP (Prolin-Rich Protein) acide C. Elle contrôle localement la vasomotricité des glandes salivaires.

**La rénine** : Comme au niveau rénal, elle régulerait localement la pression sanguine.

**Les prostaglandines** : Elles sont synthétisées in situ, stimuleraient le flux salivaire et participeraient à la libération d'autres peptides produits dans les glandes salivaires comme la rénine.

**La somatostatine (SRIF)** : Elle est propre à la glande sub-mandibulaire.

### ❖ **Les glucides**

Ils sont présents sous deux formes : libres (dialysables ou non) ou liés à des protéines. Ils sont également présents sous des formes dérivées : lactate, pyruvate, acide sialique.

Ils sont impossibles à étudier de par leur origine : plasma, glandes, catabolisme de protéines...

La concentration salivaire en glucides, varie avec l'activité sécrétoire, le catabolisme glucidique intrabuccal et la glycémie. La glycosialie est 100 fois supérieure à la glycémie.

### ❖ **Les lipides**

Il y en a plus que dans le plasma : entre 20 et 30 mg/L de salive, soit 4 fois plus. Ce sont surtout beaucoup de lipides non phosphorylés, des mono-, di- et triglycérides et du cholestérol. Les glandes salivaires synthétisent et excrètent les lipides, et les acides gras dépendent de l'alimentation.

Les lipides ont une action dans la minéralisation, il favorise la minéralisation de la plaque dentaire. Ils lubrifient également les surfaces dentaires et gênent l'adsorption des bactéries sur l'hydroxyapatite.

### ❖ **Les molécules azotées**

Ce sont des éléments venant du plasma. L'urée qui ne reste pas ainsi, est détruite, par l'uréase des bactéries dans la salive, où elle donne de l'ammoniaque ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Celui-ci augmente le pH d'un taux très variable.

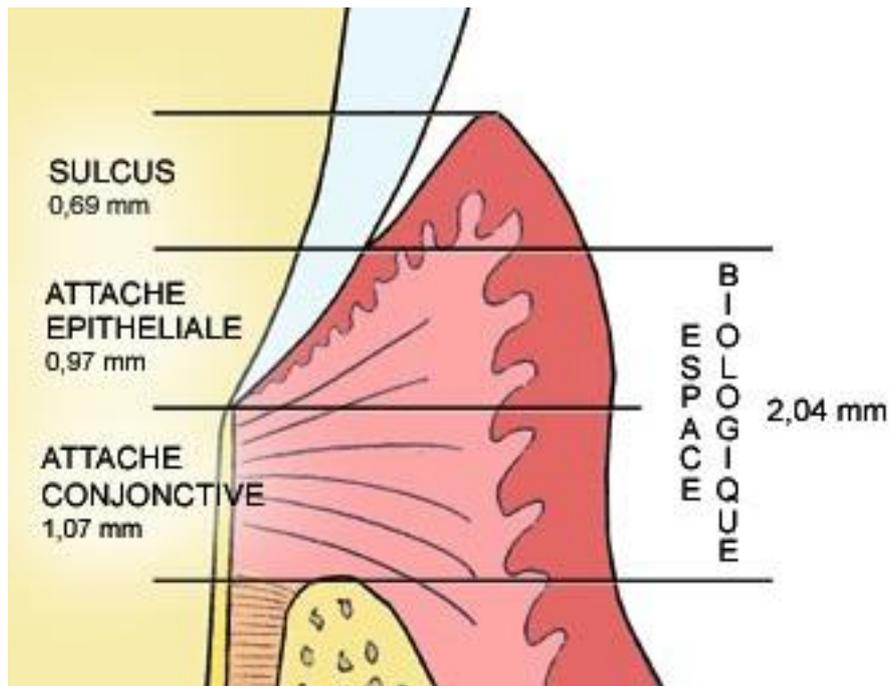
Dans les parotides on retrouve 90 % de l'urée qu'il y a dans le plasma, alors que dans la salive totale, il n'y en a plus que 31 %.

L'urée et l'ammoniaque ont un pouvoir tampon.

## 32 – Le fluide sulculaire (ou gingival)

Il rentre dans la composition de la salive totale, et a sa propre composition, avec des composants organiques (protéines, lipides, glucides, autres molécules et enzymes) et minéraux (calcium, potassium, fluorures...), ainsi que des éléments cellulaires.

Le fluide sulculaire est produit par l'épithélium sulculaire au contact avec la dent. (*Fig.36*)



**Figure 36** : Coupe d'une dent et de son système d'attache gingivale.

### 321 – Composants organiques

- Les protéines :

La concentration est de  $70 \text{ g.L}^{-1}$  comme dans le plasma. Les protéines totales ne sont pas strictement corrélées avec l'inflammation. On trouve aussi des éléments du système du complément mais leur origine salivaire n'est pas prouvée : C3 et C5. (Le système du complément est un ensemble de protéines circulantes ou membranaires du sang, principalement sécrétées par le foie. Leur rôle initialement reconnu était de compléter l'action des immunoglobulines sériques, d'où leur nom)

Il existe également des immunoglobulines.

- Les lipides :

Ils sont nombreux et viennent tous du plasma plus quelques-uns des bactéries, voir des cellules épithéliales. Il existe une prostaglandine E (PGE) synthétisée et libérée sur place qui est un indice de l'inflammation gingival.

- Les glucides :

Ce sont les mêmes que dans la salive, et leur origine est variable.

Les autres molécules :

L'hydroxyproline : elle vient du collagène, s'il y en a beaucoup c'est qu'il y a une destruction de collagène, donc une maladie parodontale.

Le sulfure d'hydrogène : il a une forte odeur et une action antibactérienne.

L'urée : elle donne de l'ammoniaque.

L'acide lactique : il dépend de l'état inflammatoire, il augmente le pH, et favorise le tartre sous gingival.

- Les enzymes :

Celles des organismes pathogènes :

Elles détruisent le parodonte.

*Les hyaluronidases* détruisent les glycosaminoglycanes de la matrice extracellulaire.

*Les collagénases* viennent de germes comme *Actinobacillus* et lysent les collagènes.

*Les élastases* détruisent aussi la matrice extracellulaire.

Les phosphatases acides et alcalines.

Les enzymes ont une activité fibrinolytique importante, qui est néfaste s'il y a réparation du parodonte à ce moment, la cicatrisation ne se fait pas, car elle est trop précoce.

Celles antibactériennes, de l'hôte :

*Le lysozyme* casse les parois bactériennes et a une activité mucolytique secondaire, il détruit donc le biofilm de protection.

*Les peroxydases* par leur action oxydante favorisent la lyse des germes notamment anaérobies.

### **322 – Composants minéraux**

Les ions calcium : le taux est le même que celui du plasma.

Les ions potassium : il y en a plus que dans le plasma, à cause de la lyse cellulaire au sein du fluide sulculaire.

Les ions fluorures : taux similaire à celui du plasma.

### **323 – Éléments cellulaires**

#### 3231 – Les cellules desquamées

Elles proviennent soit de l'épithélium sulculaire soit de l'épithélium de jonction. S'il y a une inflammation, il y a augmentation de l'indice mitotique. Donc quand il y a beaucoup de cellules, cela signe une réaction inflammatoire.

#### 3232 – Les cellules immunocompétentes

Les polynucléaires, et les monocytes sont passés à travers l'épithélium. Il y a des combinaisons antigène-anticorps donnant parfois des dégâts tissulaires. Les bactéries de la plaque sous-gingivale sont anaérobies surtout s'il y a du tartre, elles sécrètent des enzymes et des toxines, que ces cellules immunocompétentes vont combattre.

### **33 – Propriétés**

La salive totale a pour propriétés :

- une densité proche de celle de l'eau 1,005. La salive mixte a une densité de 1,004, la parotidienne 1,007, et la sous-maxillaire 1,003.
- une viscosité de 1 à 1,32 centipoises (viscosité de l'eau : 0,01 poises), qui est augmentée par la mucine, et varie suivant la glande : 1,5 cP pour les parotides, 3,4 cP pour les sous-maxillaires et 13,4 cP pour les sublinguales.
- une tension superficielle inférieure à celle de l'eau.
- une charge électrique négative.
- un point cryoscopique moyen sous 0 °C : il va de - 0,2 °C jusqu'à - 0,4 °C.
- une osmolarité variant entre 30 et 200 mosm/L : la pression osmotique de la salive est inférieure à celle du sérum, et varie quand le débit salivaire et l'hydratation du sujet varient.

La production journalière se situe entre 500 ml et 750 ml, et parfois jusqu'à 1,5 l soit environ 1/5 du volume total de plasma.

Elle est de seulement 10 ml durant le sommeil.

Au repos la production est de 20 ml/h.

Elle est stimulée par l'activité manducatrice : 150 ml/h.

Le débit est très variable d'un moment à l'autre. Et la proportion de salive pure varie suivant les stimulations.

Les facteurs stimulant et changeant le débit sont :

- tout ce qui est mécanique : mastication, succion...
- l'aspect gustatif : goût des aliments,
- le conditionnement pavlovien : ensemble des réflexes psychologiques incluant le stress et la douleur,
- les effets secondaires des médicaments : augmentation du débit par l'acétylcholine, la muscarine, la pilocarpine, et diminution par l'atropine, les barbituriques, les antihistaminiques, les neuroleptiques, suivant les pathologies des glandes.

La sécheresse buccale ou xérostomie, entraîne des problèmes de gustation, et d'inflammation. Elle est augmentée par le stress, les médicaments (neuroleptiques...), les syndromes (syndrome sec : dit de Goujerot-Sjögren), les irradiations orofaciales.

L'asialie se traduit par une muqueuse rouge et sèche. Pour contrer cela la mastication est un bon moyen de faire saliver, d'où les chewing-gums sans sucre et au citron pour stimuler le flux salivaire chez les personnes atteintes de xérostomie.

La salive est un fluide très hypotonique par rapport à tous les autres fluides et surtout par rapport au plasma. Elle a un pouvoir tampon très important lié à la présence de CO<sub>2</sub> pour les 2/3.

La pression de sécrétion dépend du type de stimulation : la plus efficace est le stress du fauteuil pour les sous-maxillaires, on peut ainsi observer l'expulsion de la salive sous forme d'un jet sortant de la bouche.

Il existe également des gaz dissouts : l'oxygène à hauteur de 0,20 %, l'azote pour 0,90 % et le CO<sub>2</sub> pour 10 % (jusqu'à 150 % de la valeur initiale si il y a une stimulation).

## **34 – Rôles de la salive**

La salive a de multiples rôles, notamment dans la gustation, la phonation, la digestion et la lubrification du bol alimentaire, mais aussi dans la défense de la cavité buccale.

Elle présente également un pouvoir de régulation du niveau d'acidité buccale, et des mouvements de minéraux à la surface des dents.

### **341 – La salive mixte**

- Action physique :

Elle permet l'autonettoyage de la cavité buccale en rinçant cette dernière. Elle est aussi antibactérienne par la présence du lysozyme, des immunoglobulines, et du thiocyanate.

- Rôle mécanique :

Le bolus (bol alimentaire, masse arrondie que forme l'aliment au moment où il est rassemblé sur la partie supérieure de la langue pour être porté dans le pharynx par la déglutition) se forme pendant la mastication, la salive y joue le rôle de solvant et de lubrifiant. Le bolus est goûté, mastiqué et dégluti. La salive possède un rôle mineur dans la digestion des sucres, en effet l'amylase débute la digestion des féculents. La salive ne fait que passer et doit être avalée.

Elle est aussi un lubrifiant dans la phonation dans laquelle elle est indispensable.

Elle inclut une quantité élevée d'enzymes digestives chez la plupart des animaux.

Elle a une action protectrice des tissus mous et durs car elle contribue à former un biofilm muco-séreux (en particulier avec la mucine) protégeant des irritants (quand il y a un reflux gastro-oesophagien ce film disparaît).

Elle augmente de la sorte la résistance de la cavité buccale aux infections. Ainsi lorsque l'on a peu de salive, l'halitose est fréquente due aux infections des muqueuses et aux polycaries. Elle sert donc de milieu à la flore buccale.

- Thermorégulation :

Elle participe par évaporation, comme chez le chien, à la thermorégulation.

- Effet tampon et protection du milieu buccal :

Il est surtout dû aux bicarbonates, aux phosphates et à l'urée. C'est un rôle très important pour la protection du milieu buccal car le pH ne doit pas varier, il doit être neutre, pour éviter la formation de tartre et protéger la surface de l'émail, voire basique, afin d'assurer une protection bactérienne.

Sous certaines conditions de pH la croissance bactérienne est défavorisée et l'action des agents antibactériens potentialisée.

La stabilisation du pH buccal :

Elle se fait par dilution et élimination des molécules acidifiantes ou alcalinisantes.

Ce pouvoir tampon est obtenu par les bicarbonates pour 2/3, les phosphates, l'urée et ses dérivés, et des peptides riches en histidine.

Il augmente lors de la stimulation des glandes salivaires qui produisent du CO<sub>2</sub> responsable pour partie de ce phénomène de tampon en se transformant en différents bicarbonates (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Ces ions bicarbonates permettent de transformer des acides forts en acides plus faibles par réaction acido-basique.

La stabilisation du pH du biofilm bactérien :

Elle se fait, comme pour le pH buccal, par la présence de bicarbonates, de phosphates et de peptides histidinés y pénétrant par diffusion mais, également par l'urée salivaire que des uréases bactériennes transforment en ammoniacque alcalinisant.

- Maintenance et intégrité des dents :

La salive sert à maintenir l'intégrité des dents dans les mécanismes de déminéralisation/reminéralisation, un pH neutre évite la déminéralisation.

Les minéraux contenus dans la salive vont pouvoir être adsorbés à la surface des dents dans des conditions favorables, et parfois la renforcer et la modifier en fonction des ions intégrés :  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ , fluorures,  $\text{Na}^+$ , phosphates... Les fluorures possèdent un rôle dans ces mécanismes en formant de la fluoroapatite il rend l'émail plus résistant à la déminéralisation, et favorise la reminéralisation.

- Activité antibactérienne :

Dans l'environnement buccal, les conditions sont favorables à la multiplication bactérienne : oxygène, substances nutritives, pellicule exogène acquise. La salive sert de stabilisateur. Ainsi chez les édentés multiples, il ne reste souvent que le bloc incisivo-canin mandibulaire qui baigne dans un lac salivaire. Il y a une action des immunoglobulines, du lysozyme et des MG2.

Il existe des effets indirects : les antibiotiques pénètrent dans le plasma et ressortent dans la salive, et il y a l'effet "chasse d'eau" : en déglutissant on avale tout et le contenu est détruit dans l'estomac en milieu acide.

- Rôle dans la cicatrisation :

La salive favorise la coagulation du sang par les thromboplastines salivaires et les facteurs plaquettaires. Elle contient de plus des facteurs de croissance.

- Nutrition :

La salive favorise le goût, car les aliments secs n'ont pas de goût. Il y a dissolution des éléments mastiqués, et la salive les emmène sur les récepteurs de la gustation.

La salive favorise également la digestion par l'alpha-amylase.

### **342 – Le fluide gingival**

Il a aussi un rôle très ambigu car il est un bon milieu de culture mais, en même temps il inclut un système antibactérien. Il est important de conserver un équilibre à ce système. Il renforce l'adhésion de l'attache épithéliale.

Il est également à l'origine du tartre sous-gingival, qui irrite l'épithélium sulculaire et donc favorise la bactériémie, d'où un danger chez les patients à risque d'endocardite d'Osler, lors du brossage notamment, il y a inoculation de bactéries.

## 35 – pH du milieu salivaire

Le pH, pour la salive totale, est de 6,73 en l'absence de stimulation.

Au niveau des parotides, la salive excrétée est un peu plus acide : pH = 5,8, et au niveau des sous-maxillaires elle est un peu moins acide : pH = 6,4.

Le pH optimal est 7 mais, il varie entre 6 et 8 suivant les conditions :

- l'alimentation : il diminue durant les repas, et augmente lors d'expositions à l'air libre (bouche ouverte).
- l'âge : plus on vieillit plus le pH est acide : 5,5 à 6,5. La présence de prothèses fixées ou amovibles influence également le pH.
- Le rythme nyctéméral : durant le sommeil, quand le débit diminue, le pH diminue et donc favorise les caries.
- les médicaments,
- l'hygiène, etc.

*Remarque* : le pH varie suivant les espèces : les chiens et les rats ont un pH très supérieur aux humains.

Les variations du pH salivaire et de la plaque dentaire pourraient être responsables d'une attaque des céramiques.

Le milieu buccal a un potentiel d'oxydoréduction (Eh). Celui-ci varie inversement au pH.

Ce potentiel est relativement stable chez un individu mais, présente de grandes différences interindividuelles. D'autre part, les personnes atteintes par la maladie carieuse présente un Eh plus bas (+ 240 mV environ dans une étude sur 50 personnes atteintes) que celles indemnes (+ 310 mV environ dans une étude sur 50 personnes saines), dont la salive est saturée en oxygène.

Plus le Eh est élevé plus les germes aérobies sont favorisés (ex : germes synthétisant du peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) + 430 mV). À l'inverse les bactéries anaérobies ont besoin d'un potentiel négatif de préférence (la plaque dentaire atteint ainsi – 200 mV, et le sulcus oscille entre – 300 mV et + 100 mV).

## 36 – Salive artificielle

### 361 – Définition

La salive constitue, du point de vue biochimique, un milieu très complexe, présentant des variations d'un individu à l'autre, en fonction du débit salivaire, de la stimulation et de l'heure du prélèvement.

La salive artificielle simule l'environnement buccal auquel les céramiques sont confrontées. Elle est obtenue à partir d'une solution mère (concentrée) dans laquelle on retrouve les composants principaux de la salive naturelle.

En conséquence, il a été choisi pour les expérimentations une salive artificielle reproductible du point de vue de sa composition permettant d'obtenir des résultats fiables. Ceux-ci ne seront pas faussés par d'éventuelles variations du substrat salivaire.

### 362 – Les différents types

La plupart des salives artificielles sont préparées à l'aide d'acide lactique ou d'acide acétique plus ou moins concentré. Il existe néanmoins des expériences où l'acide chlorhydrique a été employé notamment pour simuler des problèmes gastriques (reflux gastro-oesophagien ou une boulimie et ses vomissements) comme l'ont fait Zivko-Babic et coll. (141).

Certains tests additionnent la salive de fluor, comme dans les microthèses de Ricard (100) et Martin (76), afin de vérifier si celui-ci modifie l'attaque des matériaux en solution.

#### 3621 – Solution de Ringer

C'est en fait une solution dite de Ringer employée initialement comme perfusion. Elle a été employée dans de nombreux tests de corrosion salivaire comme salive artificielle de référence mais, aujourd'hui son utilisation est limitée.

Sa composition est la suivante :

- 9 g.L<sup>-1</sup> de NaCl
- 0.4 g.L<sup>-1</sup> de KCl
- 0.2 g.L<sup>-1</sup> de CaCl<sub>2</sub>, 6H<sub>2</sub>O
- 0.2 g.L<sup>-1</sup> de NaHCO<sub>3</sub>

### 3622 – Solution de Fusayama

Très employée dans de nombreuses études, elle est composée comme suit :

- KCl 0,4 g.L<sup>-1</sup>
- NaCl 0,4 g.L<sup>-1</sup>
- CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O 0,906 g.L<sup>-1</sup>
- NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O 0,690 g.L<sup>-1</sup>
- Na<sub>2</sub>S.9H<sub>2</sub>O 0,005 g.L<sup>-1</sup>
- Urée 1 g.L<sup>-1</sup>

Son pH s'élève à 7,03.

### 3623 – Salive AFNOR

Le cahier des charges AFNOR, révision 8, d'octobre 2002 (6) indique la composition suivante pour les réactifs des essais de corrosion (**Tab.25**):

Constituants	Cl <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SCN <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>
Salive AFNOR	130,5	17,8	3,3	3,4	134,16	20,97

**Tableau 25** : Composition de la salive Afnor, en mmol.L<sup>-1</sup>. (35)

Pour les céramiques dentaires, il est précisé que pour les produits objets d'une demande d'admission, les essais seront réalisés suivant le projet de norme NF EN ISO 6872, sauf pour les produits opaques.

Pour les produits comme les opaques, pour lesquels aucune spécification n'est définie, les essais d'admission et de suivi sont réalisés suivant la norme NF EN ISO 9693 (2000).

3624 – Substituts salivaires (hyposialie) : Xialine 1 & 2<sup>®</sup> et Saliveze<sup>®</sup>

Preetha et coll. (88) dans leur étude ont employé trois types de substituts salivaires (**Tab.26**) : Xialine 1 & 2<sup>®</sup> et Saliveze<sup>®</sup>.

Composants en g.L <sup>-1</sup>	Type de salive artificielle		
	Xialine 1	Xialine 2	Saliveze
Carboxymethylcellulose de sodium	N	N	10
Chlorure de calcium	0,13	0,13	0,17
Chlorure de magnésium	0,05	0,05	0,06
Chlorure de potassium	1,2	1,2	0,62
Chlorure de sodium	0,85	0,85	0,87
Extrait de citron naturel	N	N	5 mL
Fluorure de sodium	N	N	0,0044
Gomme xanthane	0,92	0,18	N
Orthophosphate di-hydrogéné de potassium	N	N	0,30
Orthophosphate hydrogéné de di-potassium	0,13	0,13	0,80
p-hydroxybenzoate de méthyl	0,35	0,35	1,00
Sorbitol	N	N	29,95

**Tableau 26** : Composition des salives artificielles Xialine 1 & 2, et Saliveze, selon Preetha et coll. (97).

4° PARTIE

EXPERIMENTATIONS

## 4 – EXPERIMENTATIONS

Deux séries d'expérimentation sont menées successivement. La première partie vise à déterminer qualitativement et quantitativement le comportement de matériaux prothétiques dentaires en solution « statique », sans force mécanique appliquée à l'échantillon.

Dans la seconde, les échantillons sont placés dans un simulateur d'occlusion, reproduisant les contraintes présentes en bouche : flux salivaire, température et surtout, forces occlusales, dans le but d'approcher les conditions buccales réelles.

### 41 – Étude en immersion statique.

#### 411 – Hypothèse et objectifs de travail

Notre étude tente d'évaluer la corrosion d'alliages couramment utilisés en prothèse odontologique in vitro. Le but de notre travail est de réaliser une approche expérimentale visant à identifier la nature et mesurer la quantité d'éléments relargués par 5 alliages ainsi que la modification éventuelle de leur état de surface.

Afin d'accélérer le processus, suite aux études de Martin (75) et Ricard (100), les échantillons sont soumis à l'action corrosive d'une solution de salive artificielle simplifiée à 80 °C durant 7 jours consécutifs.

- Étude métallographique

Les échantillons sont coulés selon les méthodes habituelles des laboratoires de prothèse dentaire. Trois échantillons par alliage sont préparés avec trois états de surface différents : brut de coulée, polissage intermédiaire et poli miroir.

Ils sont examinés au microscope électronique à balayage (M.E.B.) au grossissement 25X et 500X avant et après action salivaire ; afin de comparer leur aspect micrographique et leur état de surface.

- Étude du relargage ionique en spectrométrie

Les solutions de salive artificielle qui ont contenu les échantillons sont analysées au spectromètre de masse à source plasma afin de quantifier les éléments relargués, même ceux n'apparaissant qu'à l'état de traces.

Ainsi nous préciserons la nature et la quantité d'ions libérés par les alliages au bout d'une semaine d'immersion en solution salivaire artificielle (potentialisée par la température élevée) et les effets s'ils existent du polissage sur le relargage.

Nous vérifierons si les alliages supposés biocompatibles, grâce notamment à une couche de passivation formée d'oxydes, sont effectivement protégés de la corrosion (il s'agit de l'alliage chrome/cobalt et du titane). L'excellent comportement clinique des alliages nobles et hautement nobles sera également vérifié sur le plan du relargage ionique.

## **412 – Matériel et méthodes**

L'étude porte sur une sélection de cinq alliages dentaires pour restaurations métalliques coulées de fournisseurs différents.

Les alliages couramment employés en odontologie prothétique ont été sélectionnés :

- alliage dit précieux (haute teneur en or), ou de haute noblesse HN
- alliage dit semi-précieux (haute teneur en argent), ou noble N
- alliage chrome / cobalt
- alliage nickel / chrome
- titane

Les deux premiers types sont utilisés dans l'élaboration de prothèses fixées (couronnes, bridges, inlay-cores, onlays) métalliques ou métallos céramiques.

Les alliages à base chrome-cobalt sont utilisés pour la réalisation des infrastructures métalliques des prothèses amovibles partielles.

Les alliages à base nickel-chrome sont employés comme alternative plus économique aux alliages précieux en prothèse fixée. Le titane, enfin, par son exceptionnelle biocompatibilité est employé en implantologie, mais également en prothèse amovible ou fixée. **(18)**

### 4121 – Composition des alliages utilisés

Les compositions des alliages étudiés et certaines de leurs propriétés physiques majeures sont indiquées d'après les données fournies par les fabricants dans le tableau 27 :

Alliages	Au	Pt	Pd	Ag	Cu	Zn	Cr	Co	Ni	Fe	Si	Mo	Ti	Autres
Au-Pt	70	2,4	3,8	12	10	1,8								sans Be, Cd, Ni
Au-Pd	32		18,5	40	7,55	1,95								sans Be, Cd, Ni
Cr-Co							30	63,3			1	5		C<1, Mn<1, N<1
Ni-Cr					<1		22		28	42	4	3		C<1, Mn<1
Ti										0,2			99,5	C<1, H<1, N<1, O<1

**Tableau 27** : Composition des alliages étudiés en pourcentage pondéral, données fournies par les fabricants.

#### 4122 – Élaboration des échantillons

- *Réalisation des échantillons coulés*

Pour se rapprocher des conditions réelles, les échantillons sont coulés dans l'alliage étudié par la technique de coulée à cire perdue à partir de maquettes en cire (plaque calibrée) sous forme de « plaquettes » de dimension identique 32 x 10 x 1,65 mm<sup>3</sup>. Toutes les coulées sont entièrement réalisées à partir d'alliages neufs (de première coulée).

Cette technique est couramment employée au sein des laboratoires de prothèse dentaire.

Chaque alliage est coulé 3 fois, soit 15 échantillons au total.

- *Polissage*

Sur les trois échantillons coulés de chaque alliage :

- L'un est conservé « brut de coulée »,
- Un autre est poli en suivant les procédures métallographiques classiques avec du papier au carbure de silicium à granulométrie décroissante sous irrigation constante (afin d'assurer le refroidissement des pièces). Grades successivement utilisés : 120, 400, 800.
- Enfin le dernier échantillon subit le même traitement de polissage mais plus poussé : grades 1200 et 2400 puis brillantage à l'aide de cupules et pâte diamantée 1 µm jusqu'à obtention d'un poli miroir.

- *Traitement et nettoyage*

Les échantillons sont gravés de trois points à l'aide d'un instrument rotatif diamanté monté sur turbine pour constituer un moyen de repérage des zones d'observation au M.E.B.

Les échantillons sont tous nettoyés par immersion dans un bain d'eau déminéralisée soumis aux ultrasons durant 10 minutes. (BioSonic® UC 50DB)

#### 4123 – Étude métallographique au M.E.B.

Les échantillons obtenus sont observés au M.E.B. (Philips® XL 30) à 20 keV en mode électrons rétro diffusés afin d'observer la nature et la répartition des différentes phases dans l'alliage. Des images aux grossissements 25X et 500X sont réalisées. Le mode "électrons secondaires" (secondary electrons) est utilisé pour observer l'état de surface des échantillons. Enfin, une analyse de la composition chimique de surface est réalisée en troisième mode d'observation. L'observation s'applique aux échantillons bruts et polis miroirs. 6 vues de 10 échantillons soit 60 vues sont ainsi réalisées.

Afin de comparer l'évolution de l'état de surface, ces observations sont faites avant toute action salivaire puis renouvelée après action salivaire à 80°C de 7 jours consécutifs. Cette température permet d'accélérer la cinétique de dissolution des éléments de l'alliage. Pour les céramiques conventionnelles, une attaque de 24H à 80°C est équivalente à 29 jours à 37°C (72)

#### 4124 – Attaque salivaire des échantillons.

- *Solution d'attaque*

La modélisation en laboratoire de l'électrolyte salivaire utilise des solutions de formulations plus ou moins élaborées en fonction des objectifs de l'étude :

- Une solution isotonique de NaCl peut être employée. Cette solution, par rapport au milieu intracellulaire, contient une quantité de solutés dissous égale à celle du cytoplasme. Chez les humains et la plupart des autres mammifères, une solution isotonique correspond à 0,9 % en poids (ou 9 g/L) de chlorure de sodium en solution aqueuse. Cette solution, appelée solution ou sérum physiologique, est en général administrée par voie intraveineuse. La référence biologique de la notion d'isotonie repose sur le comportement de globules rouges dans une solution.

- Il est généralement préféré au sérum physiologique, la solution physiologique de Ringer (*100*).
- De nombreux auteurs ont proposé des formulations de salives artificielles, dans lesquelles différents éléments biologiques sont présents : urée, thiocyanate de potassium, soufre, protéines salivaires. Ces solutions, plus proches de la composition salivaire, nécessitent une préparation extemporanée.

La solution physiologique de Ringer employée est fabriquée sur place au laboratoire à partir d'une solution réserve, diluée 10 fois ensuite grâce à de l'eau ultra pure (nécessaire aux techniques d'analyse sensibles, comme l'ICP-MS notamment). Cette eau est obtenue au laboratoire par échange d'ions sur résines, microfiltration, ultrafiltration, charbons actifs synthétiques.

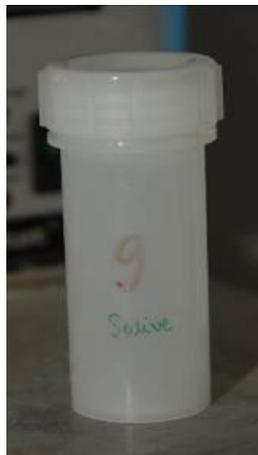
La composition finale de la solution est rappelée dans le tableau 28. Son pH est de 7,4.

Solution de Ringer	NaCl	KCl	CaCl <sub>2</sub> (6H <sub>2</sub> O)	NaHCO <sub>3</sub>
Composition en g.L <sup>-1</sup>	9	0,4	0,2	0,2

**Tableau 28** : Composition de la solution de Ringer.

- *Dispositif expérimental*

Chaque échantillon métallique est déposé dans un flacon en polypropylène (Kartell®- Prolabo 00679607) de 55 cm<sup>3</sup> (9,2 cm X 3,5 cm diam.) contenant 50 cm<sup>3</sup> de « salive artificielle » et donné par le fabricant comme étanche. (*Fig.37*)

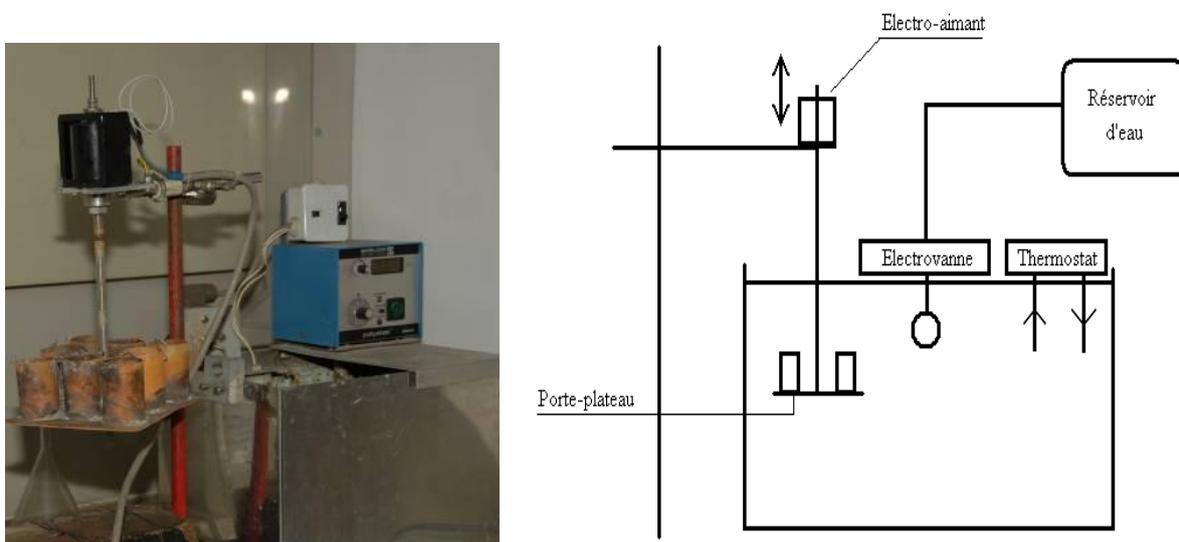


**Figure 37** : Vue du flacon.

Les flacons sont déposés dans un bain thermostaté à 80 °C maintenu en permanence automatiquement à niveau en raison d'une évaporation importante de l'eau du bain. Le remplissage du bain se fait au moyen d'une électrovanne commandée par un flotteur. Les récipients sont fixés sur un plateau métallique spécial (8 au maximum) par une agrafe métallique et une sangle assurant leur parfaite immobilité.

Le plateau est animé d'un mouvement de translation verticale réalisé au moyen d'un électroaimant et la fréquence d'un cycle est fixée arbitrairement à 1 Hz. Ce mouvement permet l'homogénéisation du bain, de la température et de la composition de l'électrolyte. Ce dispositif élimine le gradient thermique source d'erreurs et permet une attaque homogène des surfaces métalliques. L'immersion est maintenue à température constante.

Le dispositif est présenté Figure 38.



**Figure 38** : Vue d'ensemble du dispositif, avec schéma.

Le cycle complet dure 7 jours et chaque solution salivaire de 50 cm<sup>3</sup> est conservée ensuite dans son récipient ou dans un flacon en polyéthylène jusqu'à l'étude en spectrophotométrie. L'échantillon d'alliage est retiré et stocké à part.

- *Principe de fonctionnement du spectrophotomètre de masse à source plasma*

Le spectromètre de masse quadripolaire à source plasma est un instrument largement utilisé en géochimie. C'est l'instrument incontournable pour l'analyse des éléments "traces".

La solution à analyser subit d'abord un traitement chimique (dilution 10 fois et ajout de HNO<sub>3</sub> à 5%) visant à acidifier le milieu et permettre la dissolution complète d'éventuels composants en suspension.

La solution ainsi obtenue est ensuite introduite à l'aide d'une pompe péristaltique dans une chambre de vaporisation où elle est transformée en un aérosol de très fines gouttelettes à l'aide d'argon gazeux. L'aérosol ainsi formé est envoyé dans un plasma d'argon à très haute température (entre 6000 et 10000°C), suffisante pour ioniser complètement la plupart des éléments. Un système de vide différentiel accélère les ions du plasma vers un ensemble de lentilles électrostatiques qui extraient les ions chargés positivement et les transportent vers un filtre de masse quadripolaire (cf. §Chap. 2321§ (**Fig.29**)). Ce filtre de masse transmet seulement les ions présentant un rapport de masse sur charge particulier, déterminé en fonction de la fréquence appliquée au quadripôle. Un détecteur d'ions enregistre alors les ions transmis ; pour un isotope donné, le nombre d'ions mesuré permet de calculer directement la concentration de l'élément analysé grâce à un logiciel permettant le traitement quantitatif et qualitatif de l'enregistrement.

En routine, cet appareil permet d'analyser en quelques minutes 20 à 30 éléments différents en solution.

- *Analyse des éléments relargués*

L'analyse est réalisée sur X Séries ICP-MS Thermo elemental. Le spectromètre doit être étalonné, dans un premier, temps avec de l'eau ultra pure contenant des éléments en quantité connue. Des solutions du commerce, prêtes à l'emploi, permettent cet étalonnage pour l'ensemble des éléments recherchés. Il existe des solutions multi-élémentaires, mais on doit souvent les compléter par des solutions mono-élémentaires. (**Tab.29**)

Enfin, on réalise des mesures dans la salive artificielle seule (témoin). (**Tab.30**)

Après le traitement décrit, l'échantillon liquide est transformé en aérosol et introduit en flux continu dans le spectrophotomètre. La mesure se fait dans un vide à  $10^{-4}$  bars. Une deuxième mesure est effectuée en plasma à froid (3000°C) pour certains éléments.

Une série de 3 mesures par échantillon est réalisée automatiquement. On calcule la moyenne de ces trois mesures, l'écart type est renseigné, ainsi que le coefficient de variation.

Ce dernier, également nommé écart relatif, est une mesure de dispersion : il se calcule comme le rapport entre l'écart-type  $\sigma$  et la moyenne  $\mu$ .

$$c_v = \frac{\sigma}{\mu}$$

Ce nombre est sans unité ; c'est une des raisons pour lesquelles il est parfois préféré à la variance pour traiter des grandeurs physiques.

Le RSD (*relative standard deviation* en anglais) est souvent défini comme la valeur absolue du coefficient de variation exprimée en pourcentage. C'est cette dernière qui est renseignée dans les tableaux.

A

Eau ultra pure

Élément	Be	Si	Ti	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Mo
Nombre de Masse	9	29	47	52	55	56	59	60	98
Mesure									
1	0.001	20.321	0.006	0.003	0.026	0.675	0.002	0.021	0.111
2	0.002	19.541	0.022	0.006	0.026	1.786	0.002	0.019	0.114
3	0.002	19.470	0.010	0.005	0.025	2.075	0.002	0.017	0.122
X (moyenne)	0.002	6.229	0.006	0.005	0.025	1.512	0.002	0.019	0.116
$\sigma$ (écart-type)	0.000	22.990	0.016	0.002	0.000	0.740	0.000	0.002	0.006
%RSD	8.985	369.100	261.300	33.490	1.021	48.910	4.069	9.432	4.783

B

Solution dilution au 1/10° de  
salivaire l'échantillon

Élément	Be	Si	Ti	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Mo	Pd	Ag	Pt	Au
Nombre de Masse	9	29	47	52	55	56	59	60	65	66	98	105	107	195	197
Mesure															
1	0.005	5.578	0.002	0.187	0.048	19.800	0.019	0.078	0.293	3.466	0.171	0.001	0.331	0.000	0.000
2	0.004	0.014	0.011	0.195	0.050	21.180	0.019	0.079	0.297	3.501	0.169	0.001	0.307	0.000	0.000
3	0.004	11.370	0.012	0.202	0.050	22.270	0.018	0.078	0.298	3.507	0.170	0.001	0.300	0.000	0.000
X	0.004	5.644	0.007	0.195	0.049	21.080	0.018	0.078	0.296	3.491	0.170	0.001	0.313	0.000	0.000
$\sigma$	0.001	5.691	0.008	0.008	0.001	1.239	0.000	0.000	0.03	0.022	0.001	0.000	0.016	0.000	0.000
%RSD	12.27	100.80	112.2	3.920	1.739	5.877	1.414	0.597	0.875	0.633	0.467	36.22	5.179	35.34	19.25

**Tableau 29** : A - Étalonnage avec de l'eau distillée ultra pure, en ppb  
B – Dosage de la solution de salive artificielle, en ppb (dilution 10 fois)

Afin d'étalonner l'appareil de mesure, des échantillons contenant tous les éléments recherchés par la suite sont analysés : un contenant 1 ppb d'ions, un autre 10 ppb et enfin un troisième 50 ppb.

A  
étalon 1 ppb

Élément	Be	Si	Ti	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Mo
<i>Dosage en ppb</i>									
1	1.106	38.380	1.037	1.023	0.996	1.728	1.012	0.974	0.888
2	1.077	39.630	1.000	1.008	0.985	2.292	1.004	0.968	0.888
3	1.094	37.110	0.972	1.000	0.981	2.437	0.999	0.959	0.881
x	1.092	38.370	1.003	1.010	0.987	2.153	1.005	0.967	0.885
$\sigma$	0.014	1.259	0.033	0.012	0.008	0.375	0.007	0.008	0.004
%RSD	1.321	3.281	3.262	1.155	0.797	17.420	0.648	0.830	0.476

B  
étalon 10 ppb

Élément	Be	Si	Ti	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Mo
<i>Dosage en ppb</i>									
1	10.510	19.730	10.130	10.080	10.010	9.603	9.197	10.080	9.885
2	10.520	21.830	9.974	9.935	9.955	10.540	9.930	10.090	9.938
3	10.370	26.260	10.010	9.974	9.937	10.390	9.917	10.100	9.993
x	10.470	22.610	10.040	9.997	9.966	10.180	9.921	10.090	9.939
$\sigma$	0.087	3.335	0.081	0.077	0.036	0.503	0.007	0.008	0.054
%RSD	0.832	14.750	0.802	0.769	0.358	4.941	0.075	0.083	0.543

C  
étalon 50 ppb

Élément	Be	Si	Ti	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Mo
<i>Dosage en ppb</i>									
1	50.170	30.980	50.600	50.580	50.420	50.420	50.370	50.370	50.220
2	49.620	28.290	50.160	50.070	50.010	49.990	50.030	50.050	50.010
3	49.920	15.910	49.220	49.350	49.590	49.420	49.650	49.530	49.810
x	49.900	25.060	49.990	50.000	50.010	49.940	50.020	49.980	50.10
$\sigma$	0.279	8.036	0.706	0.618	0.147	0.502	0.360	0.423	0.200
%RSD	0.559	32.060	1.413	1.237	0.834	1.005	0.720	0.846	0.400

**Tableau 30** : A - Étalonnage des éléments à 1 ppb  
B – Étalonnage des éléments à 10 ppb  
C – Étalonnage des éléments à 50 ppb

## 413 – Résultats

Les résultats sont présentés alliage par alliage, rapportant successivement :

- *La photo des échantillons (après action salivaire)*
- *L'analyse de la composition de surface avant action salivaire*

L'analyse chimique de surface réalisée à l'aide du M.E.B. permet de contrôler la composition des alliages fournis et de voir si la proportion des éléments constitutifs varie en surface par rapport à la masse de l'alliage. La coulée au laboratoire, artisanale, peut éventuellement faire varier la composition du lingot d'alliage neuf. Enfin, l'effet du polissage sur cette composition en surface est également évalué. Nous présentons les résultats pour 3 alliages caractéristiques : un alliage noble (or blanc), un alliage non noble (nickel chrome) et le titane.

Toutes les analyses sont réalisées avant action salivaire, juste après élaboration et conditionnement des échantillons, pour l'échantillon brut de coulée et l'échantillon poli miroir. Les résultats qualitatifs et quantitatifs sont présentés sous forme de courbes et de tableaux de composition en % atomique et % pondéral (utilisé au niveau industriel pour caractériser les alliages sur le marché).

- *Les vues au M.E.B. avant et après action salivaire*

L'analyse au M.E.B. des échantillons avant et après action salivaire de 7 jours est présentée. Afin de limiter le nombre de vues, seuls les enregistrements en mode *électrons diffusés* des échantillons bruts et polis miroirs sont présentés pour permettre une analyse topographique. Les vues au grossissement 25 et 500 sont exposées successivement. Les trois repères réalisés sur les échantillons sont nettement visibles en plus faible grossissement.

- *Les résultats de spectrophotométrie de la solution ayant contenu l'échantillon.*

Chaque échantillon liquide est analysé trois fois, puis la moyenne est calculée, automatiquement ainsi que l'écart type et le RSD. L'analyse ainsi obtenue, de part le faible nombre d'échantillons et d'enregistrements, est surtout qualitative et ne peut pas présenter de valeur statistique significative.

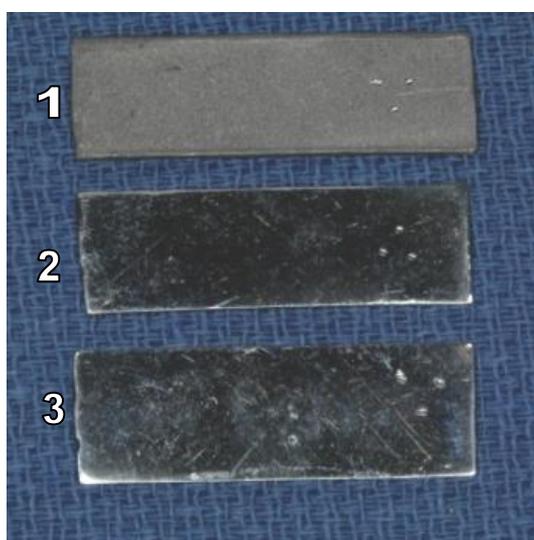
Certains alliages ont pu être évalués sur leur comportement à la corrosion après 14 jours d'action salivaire supplémentaires. Ils avaient tous subis au préalable 7 jours de traitement initiaux (il ne s'agit pas d'échantillons neufs). Les solutions utilisées lors de ce second passage des échantillons sont neuves. Les résultats quantitatifs sont comparés au premier dosage en tenant compte du facteur temps (durée double).

Il est important de noter qu'en raison de l'extrême sensibilité du matériel employé, les chiffres de relargage (en ppb de masse) doivent être évalués par ordre de grandeur.

*N.B. : Des graphiques représentant les résultats pour 7 jours d'action salivaire, permettent de comparer les valeurs (attention à l'échelle qui varie d'un graphique à l'autre).*

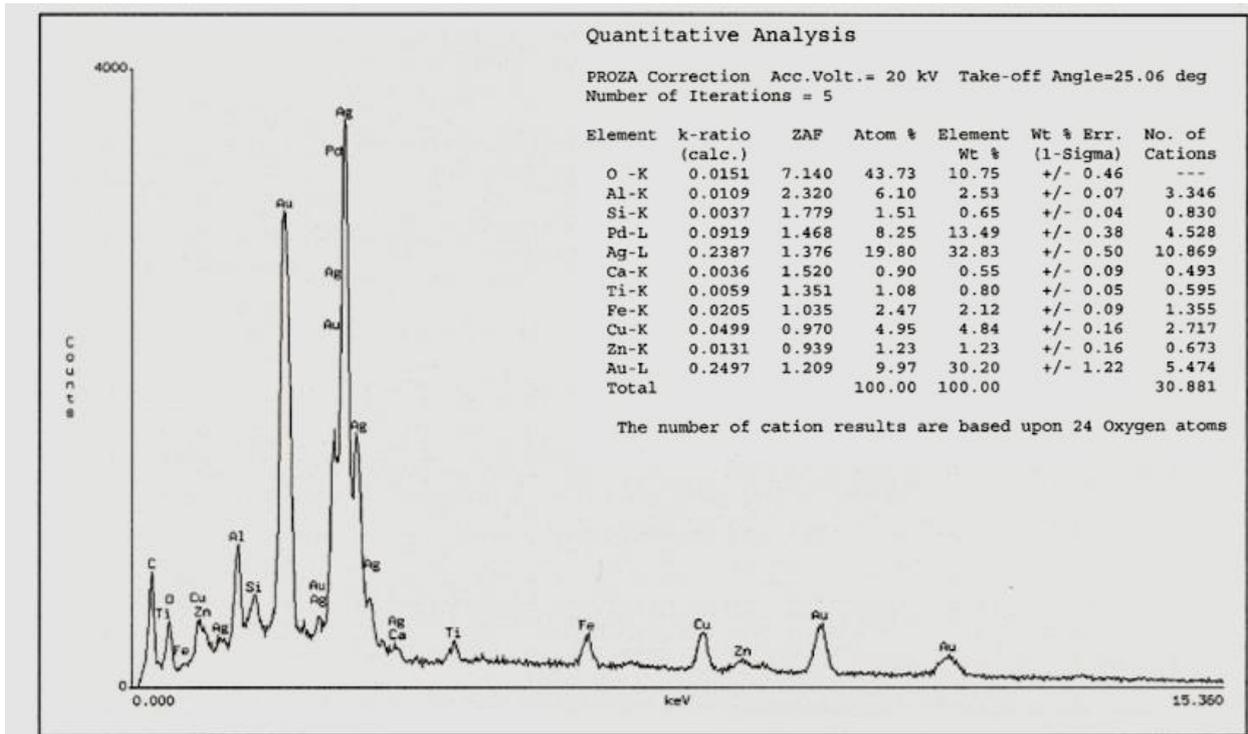
*4131. Alliage noble (or blanc)*

Les 3 échantillons de cet alliage sont présentés figure 39 avec leur N° d'identification.

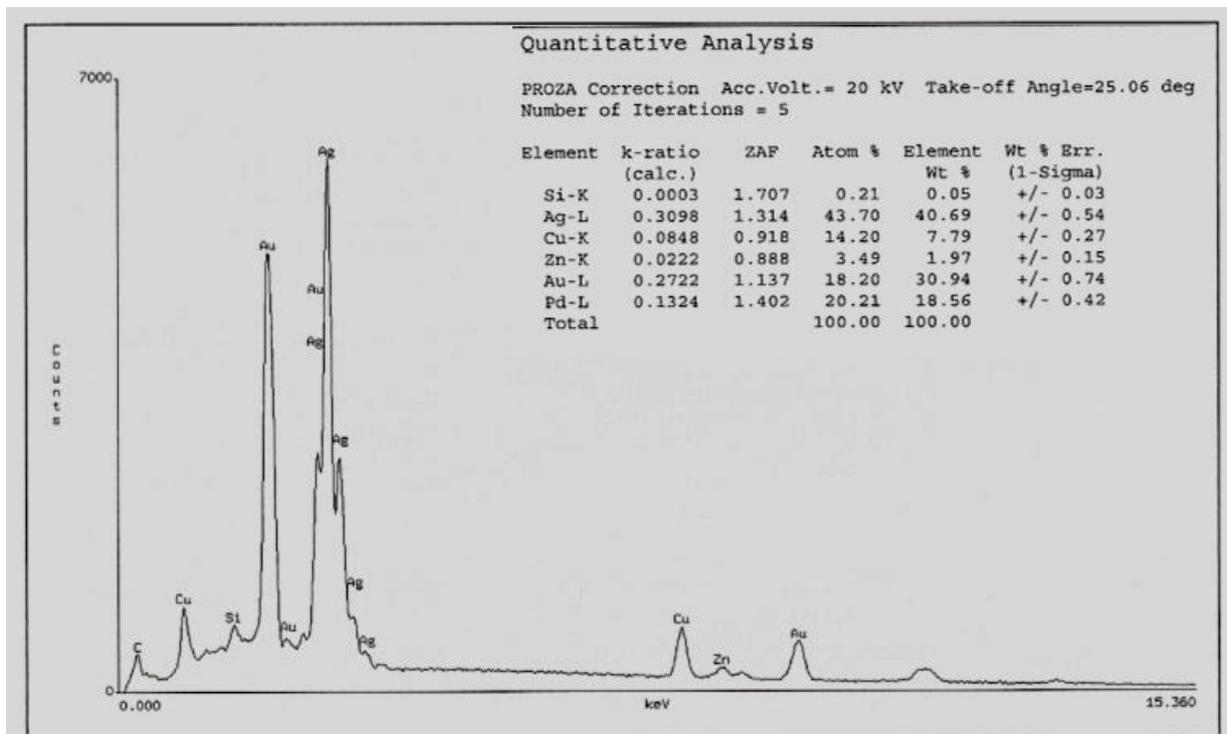


**Figure 39** : Vue des échantillons (alliage noble) après action salivaire 7 jours. 1 : Brut de coulée ; 2 : polissage intermédiaire ; 3 : polissage miroir.

- Composition de surface



Échantillon 1, brut de coulée



Échantillon 3, poli miroir

**Figure 40** : Analyse chimique des constituants à la surface des échantillons avant action salivaire ; or blanc brut de coulée puis or blanc poli

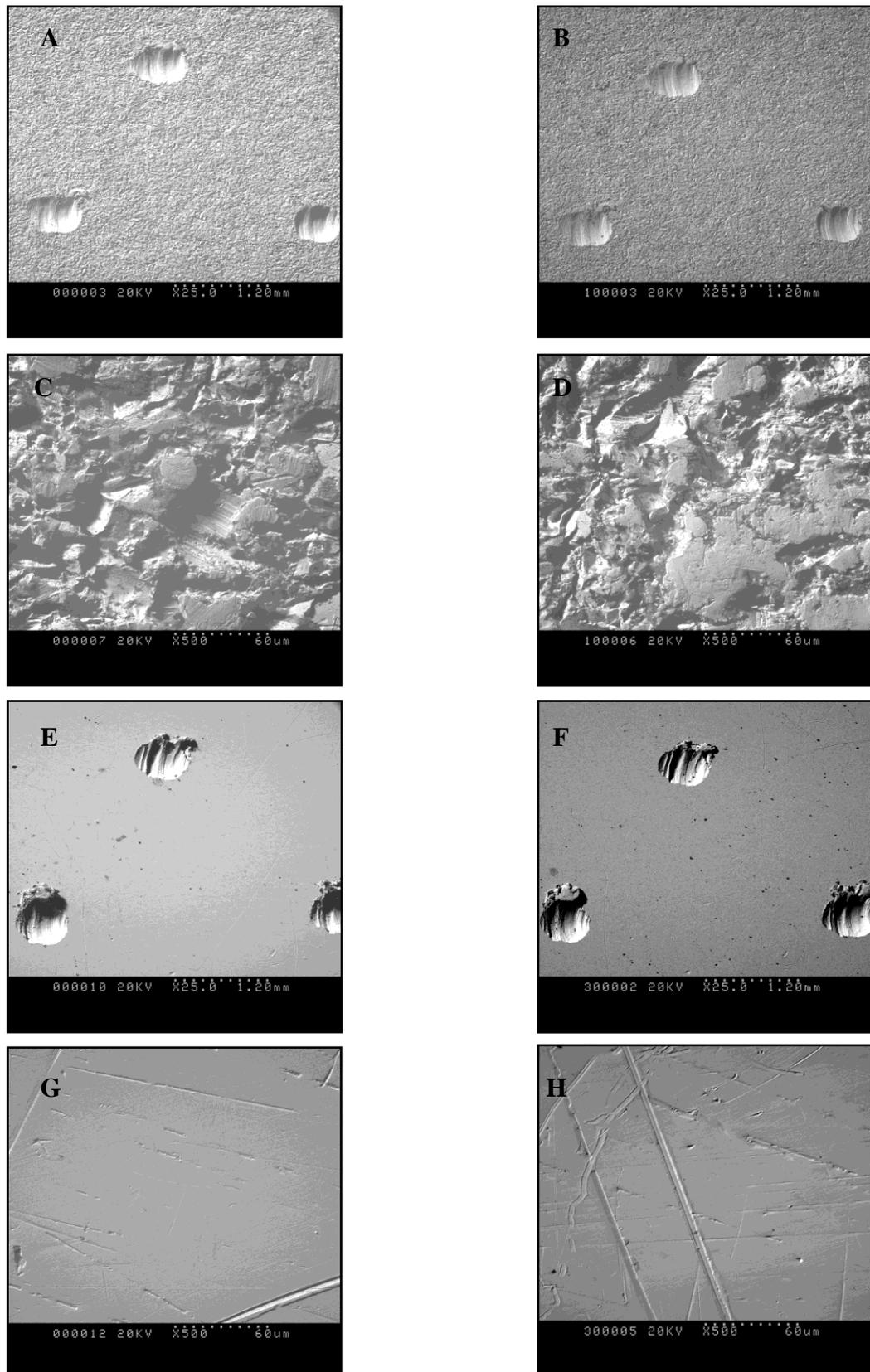
La figure 40 représente l'analyse chimique de surface des échantillons 1 et 3 (or blanc brut et poli miroir). La composition de l'échantillon 3 est très proche des données du fabricant.

Par contre, l'analyse de la surface de l'échantillon brut montre la présence d'oxygène à plus de 10% (oxydation de surface), d'aluminium, ainsi que des traces de silicium, de calcium, titane et fer.

Après polissage, ces derniers (à l'état de trace) disparaissent totalement sauf le silicium qui persiste en quantité très faible.

Il apparaît d'après la composition chimique du revêtement employé au laboratoire que l'échantillon brut est pollué en surface par des composants de ce dernier.

- Étude métallographique



**Figure 41** : Vues au M.E.B. (analyse topographique) des échantillons 1 (A à D) et 3 (E à H)

*A gauche : avant action salivaire*

*A droite : après action salivaire de 7 jours*

Sur la figure 41, l'échantillon brut de coulée présente un aspect micrographique homogène qui n'apparaît pas modifié par l'attaque salivaire sur cette durée.

L'échantillon poli présente quelques microrayures de polissage réparties de manière harmonieuse, sa structure est homogène. La surface de l'échantillon présente une attaque très faible, homogène, après action salivaire.

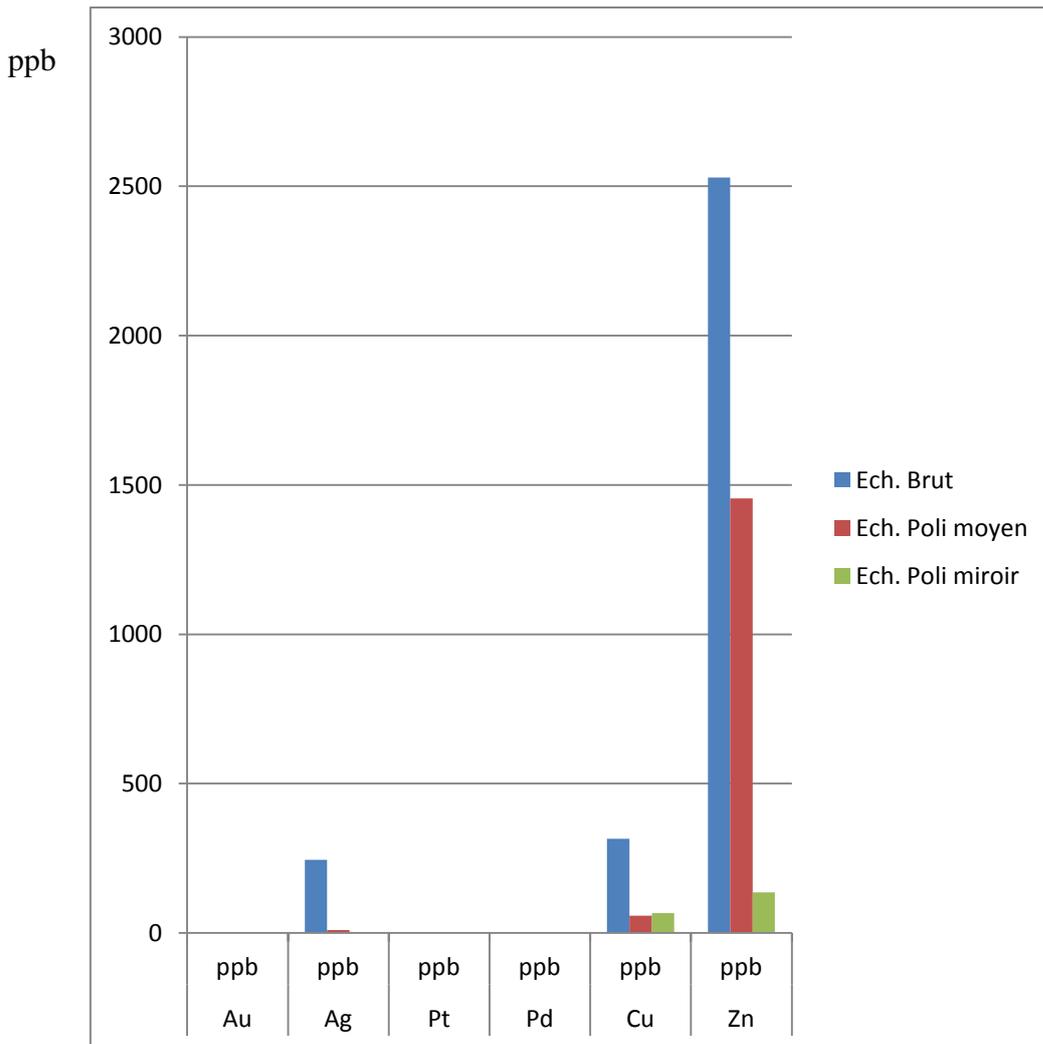
- **Étude en spectrophotométrie de masse après 7 jours.**

Les différents résultats (issus de moyenne de plusieurs mesures) sont présentés dans le tableau 31 et sur la figure 42.

Échantillon	Au	Ag	Pt	Pd	Cu	Zn
<i>Dosage en ppb</i>						
durée 7 jours						
1	0.1	245.3	0.1	1.2	315.75	2528.765
2	0.01	9.26	0.28	0.24	58.28	1455
3	0.01	2.38	0.1	0.61	66.05	135.50
durée 14 jours						
1	NQ	113.23	NQ	43.64	5417.2	2601.96
2	NQ	15.6	NQ	NQ	64.4	1883.50
3	pas testé					

*NQ : non quantifiable*

**Tableau 31** : résultats moyens du relargage de l'alliage noble (or blanc).



**Figure 42** : Relargage de l'alliage noble (or blanc) après 7 jours.

Les métaux nobles qui constituent cet alliage relarguent très peu de particules :

- l'or est relargué en quantité négligeable (<0,1 ppb)
- le platine en quantité négligeable (<0,3 ppb)
- le palladium en quantité négligeable (<0,6 ppb) qui semble néanmoins augmenter avec le degré de polissage.
- l'argent en quantité faible, mais en proportion très supérieure aux autres métaux nobles, est retrouvé à quelques ppb (de 2 à 10 ppb) pour les échantillons polis et environ 245 ppb pour l'échantillon brut.

Les métaux non nobles relarguent plus de particules :

- le cuivre est dosé à 316 ppb pour l'échantillon brut, et environ 60 ppb pour les échantillons polis.

- le zinc atteint des valeurs plus importantes : 2530 ppb pour le brut, 1455 pour le poli intermédiaire et 135 pour le poli miroir.

Le polissage améliore nettement les valeurs de relargage, à l'exception du palladium (dont les valeurs de relargage restent pratiquement nulles) et le poli miroir diminue encore ces valeurs.

- **Étude en spectrophotométrie de masse après 14 jours supplémentaires**

L'or et le platine ne sont pas détectés dans la solution.

Le zinc et l'argent atteignent des valeurs respectivement 2 à 4 fois moindres par rapport aux données enregistrées après une semaine d'action salivaire. (par unité de temps)

Le cuivre et le palladium voient leurs valeurs de relargage divisées par 2 pour l'échantillon poli alors que pour l'échantillon brut de coulée, ces valeurs augmentent très fortement : 15 à 40 fois plus d'ions mesurés en solution. Ce qui amène le cuivre à 5417 ppb en solution loin devant les autres particules. Ce dosage de cuivre est surprenant, nous y reviendrons.

L'importance du polissage des pièces métalliques est à nouveau démontrée pour les alliages nobles, par contre l'absence de données à 14 jours pour l'échantillon poli miroir ne permet pas de confirmer les résultats à une semaine.

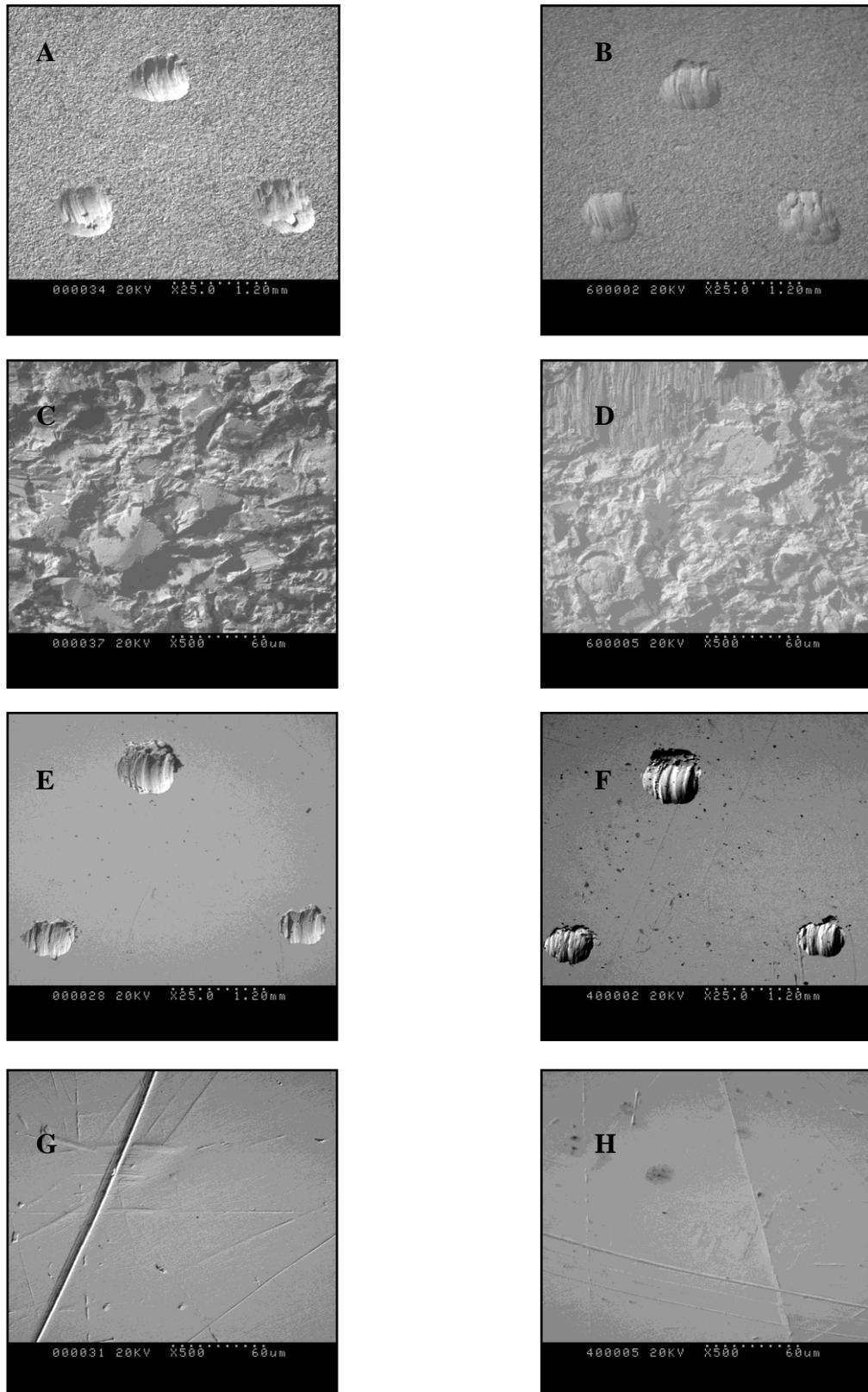
*4132. Alliage de haute noblesse (or platiné)*

Les 3 échantillons de cet alliage sont présentés figure 43 avec leur N° d'identification.



**Figure 43** : Vue des échantillons (alliage de haute noblesse) après action salivaire 7 jours. 4 : Brut de coulée ; 5 : polissage intermédiaire ; 6 : polissage miroir.

- Étude métallographique



**Figure 44** : Vues au M.E.B. (analyse topographique) des échantillons 4 (A à D) et 6 (E à H)

*A gauche : avant action salivaire*

*A droite : après action salivaire de 7 jours*

La figure 44 représente l'échantillon brut de coulée ; il présente un aspect homogène qui n'apparaît pas modifiée par l'attaque salivaire sur cette durée.

L'échantillon poli présente quelques microrayures réparties de manière homogène, structure homogène. La surface de l'échantillon montre quelques altérations sélectives réparties de manière homogène, après action salivaire.

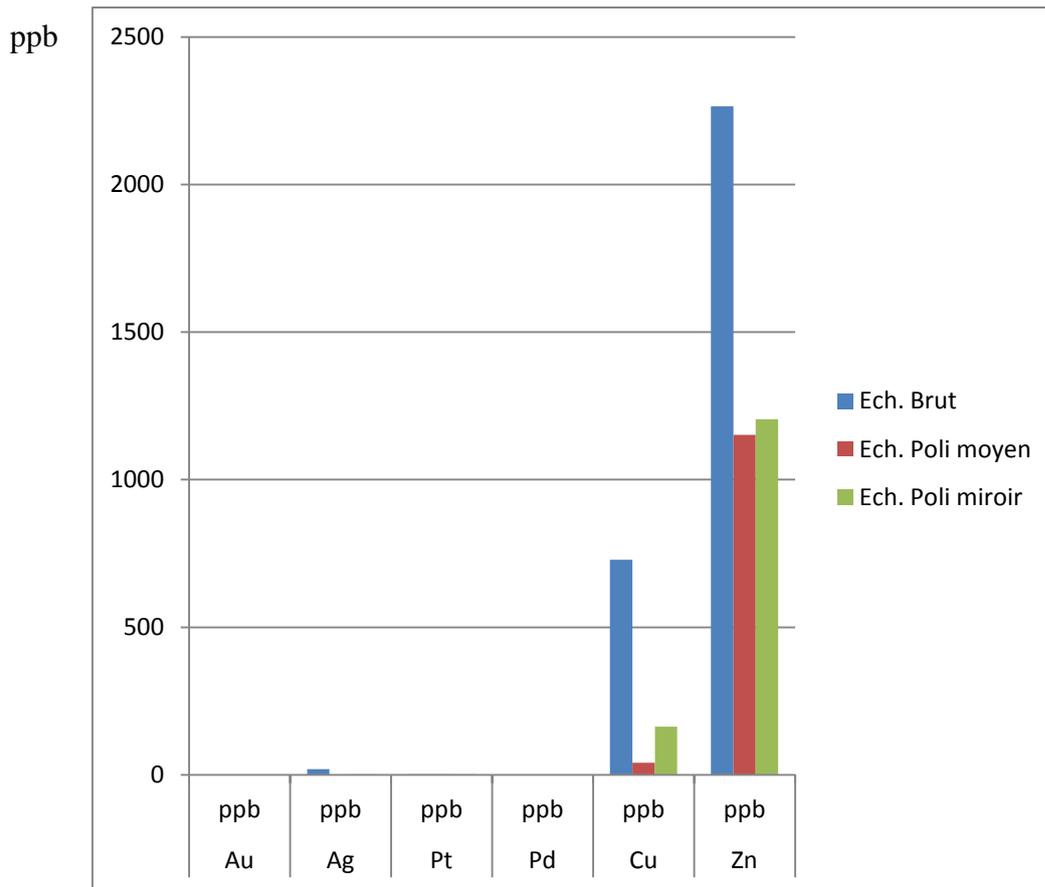
- **Étude en spectrophotométrie de masse après 7 jours.**

Les différents résultats (issus de moyenne de plusieurs mesures) sont présentés dans le tableau 32 et sur la figure 45.

Échantillon	Au	Ag	Pt	Pd	Cu	Zn
<i>Dosage en ppb</i>						
durée 7 jours						
4	0.01	19.59	1.6	0.14	729.20	2265
5	0.03	0.49	2.38	0.14	40.80	1152
6	0.08	1.86	1.48	0.14	162.68	1204.40
durée 14 jours						
4	NQ	100.55	NQ	NQ	271.45	795.5
5	NQ	24.05	NQ	NQ	27.3	1453
6	pas testé					

*NQ : non quantifiable*

**Tableau 32** : résultats moyens du relargage de l'alliage de haute noblesse (or platiné).



**Figure 45** : Relargage de l'alliage High noble (or platiné) après 7 jours.

Les métaux nobles qui constituent cet alliage relarguent très peu de particules :

- l'or est relargué en quantité négligeable (<0,1 ppb)
- le platine en quantité très faible (<2,4 ppb)
- le palladium en quantité négligeable : 0,14 ppb pour les trois échantillons
- l'argent en quantité très faible, est retrouvé de quelques ppb (<2) pour les échantillons polis à environ 20 ppb pour l'échantillon brut. (soit tout de même 10 fois plus)

Les métaux non nobles relarguent plus de particules :

- le cuivre est dosé à 730 ppb, 40 ppb et 162 ppb respectivement pour l'échantillon brut, le poli et le poli miroir.

- le zinc atteint des valeurs plus importantes très proches de celles de l'or blanc (sauf pour le poli miroir) : 2265 ppb pour le brut, 1152 ppb pour le poli intermédiaire et 1204 ppb pour le poli miroir.

Le polissage améliore nettement les valeurs de relargage à l'exception du platine (qui reste pratiquement nul) mais le poli miroir améliore certaines valeurs tandis que d'autres augmentent.

- **Étude en spectrophotométrie de masse après 14 jours supplémentaires**

L'or, le platine et le palladium ne sont pas détectés dans la solution, aucun relargage de ces éléments nobles n'est mis en évidence à 2 semaines.

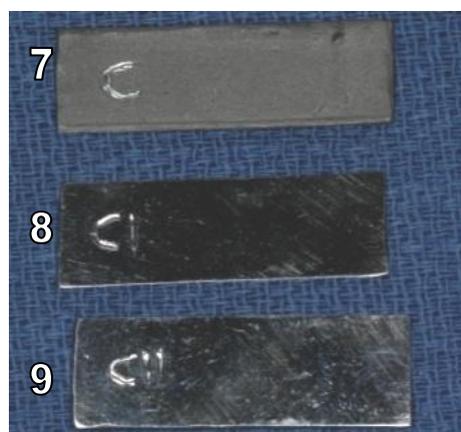
Le cuivre est diminué d'un facteur 4 à 5 et le zinc également dans des proportions moindres (surtout pour l'échantillon brut de coulée pour les 2 éléments)

L'argent est augmenté en proportion non négligeable, mais reste à des valeurs faibles (24 ppb pour l'échantillon poli et 100 ppb pour le brut pour 14 jours d'action salivaire).

L'importance du polissage est à nouveau démontrée pour les alliages de haute noblesse, à l'exception toutefois du zinc dont le relargage augmente sur la pièce polie. Par contre l'absence de données à 14 jours pour l'échantillon poli miroir ne permet pas de confirmer les résultats à une semaine.

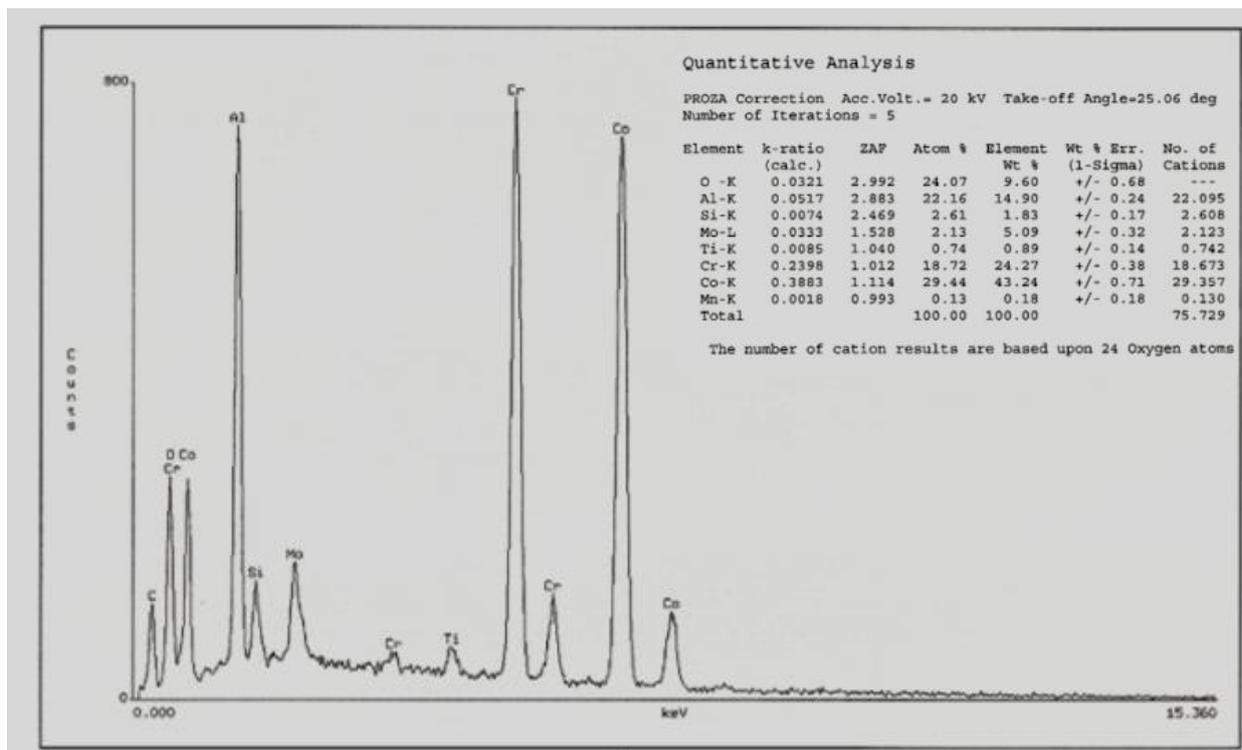
#### *4133. Alliage base Cr-Co*

Les 3 échantillons de cet alliage sont présentés figure 46 avec leur N° d'identification.

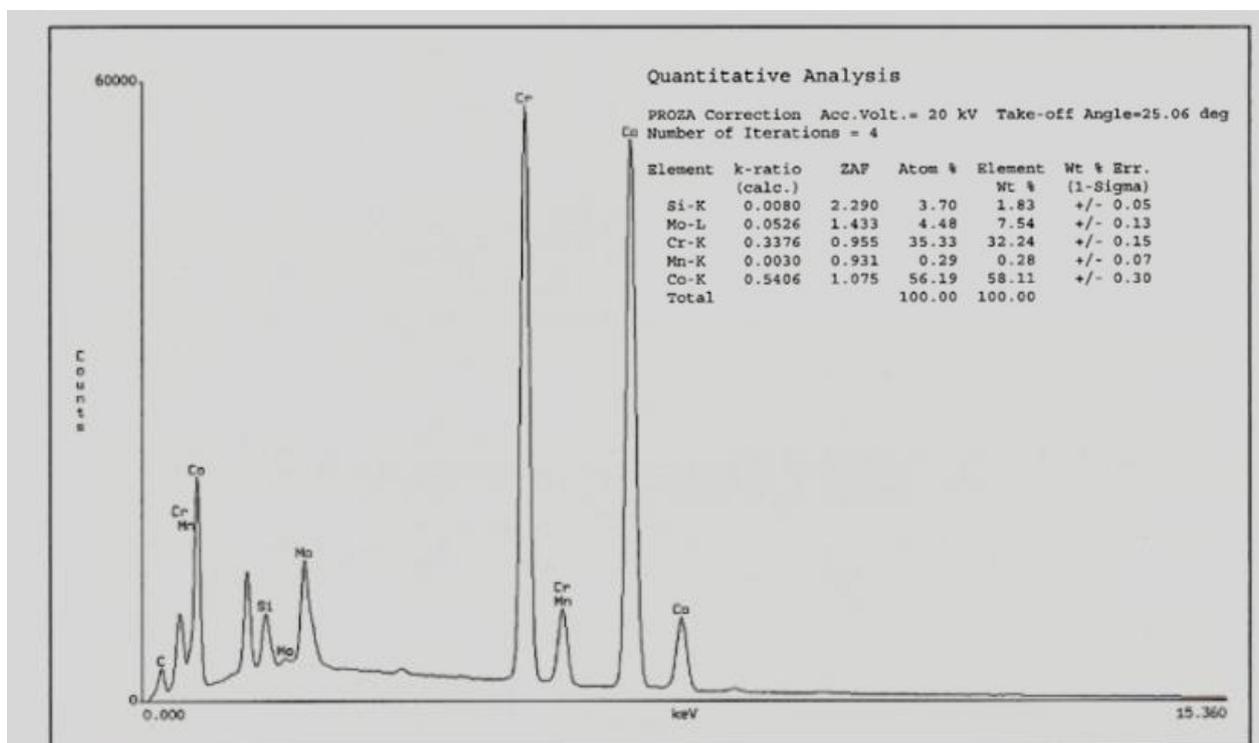


**Figure 46** : Vue des échantillons (alliage Cr-Co) après action salivaire 7 jours. 7 : Brut de coulée ; 8 : polissage intermédiaire ; 9 : polissage miroir.

- Composition de surface



*Échantillon 7, brut de coulée*



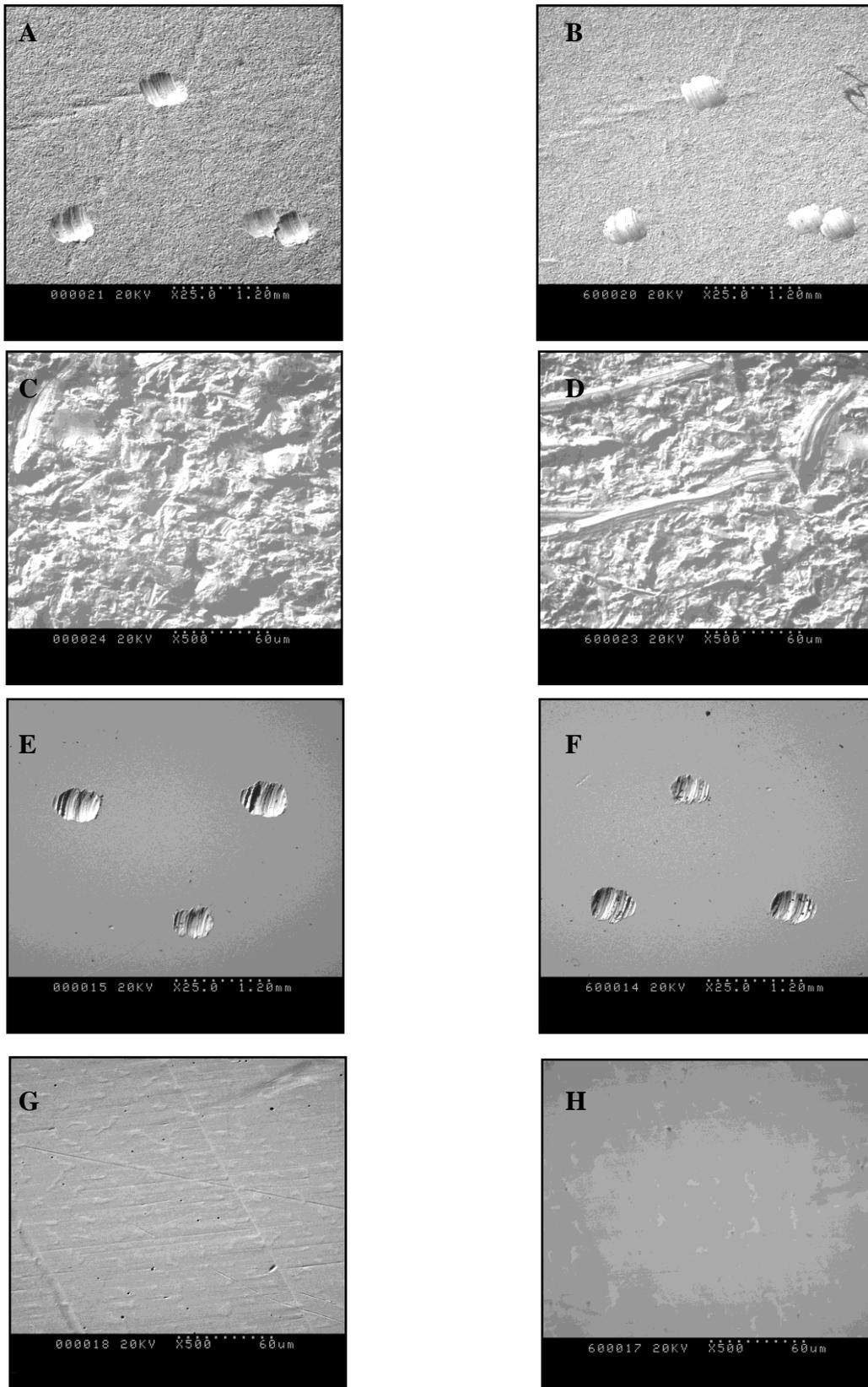
*Échantillon 9, poli miroir*

**Figure 47** : Analyse chimique des constituants à la surface des échantillons avant action salivaire ; en haut, Cr-Co brut de coulée ; en bas, Cr-Co poli miroir.

La figure 47 représente l'analyse chimique de surface des échantillons 7 et 9 (chrome cobalt brut et poli miroir). La composition de l'échantillon 9 est très proche des données du fabricant.

Comme précédemment, l'échantillon brut de coulée est pollué en surface par des composants du revêtement employé : oxygène et aluminium (qui représentent 46% à eux seuls) et traces de titane. Après polissage poussé, ils disparaissent totalement.

- Étude métallographique



**Figure 48** : Vues au M.E.B. (analyse topographique) des échantillons 7 (A à D) et 9 (E à H)

*A gauche : avant action salivaire*

*A droite : après action salivaire de 7 jours*

La figure 48 présente l'échantillon brut de coulée, qui montre un aspect très homogène ; aucune altération visible après attaque salivaire sur cette durée.

L'échantillon poli présente un aspect homogène. La surface de l'échantillon ne présente pas d'altération visible, tout juste une surface plus « lisse » au grossissement 500X, qui pourrait correspondre à une couche de passivation.

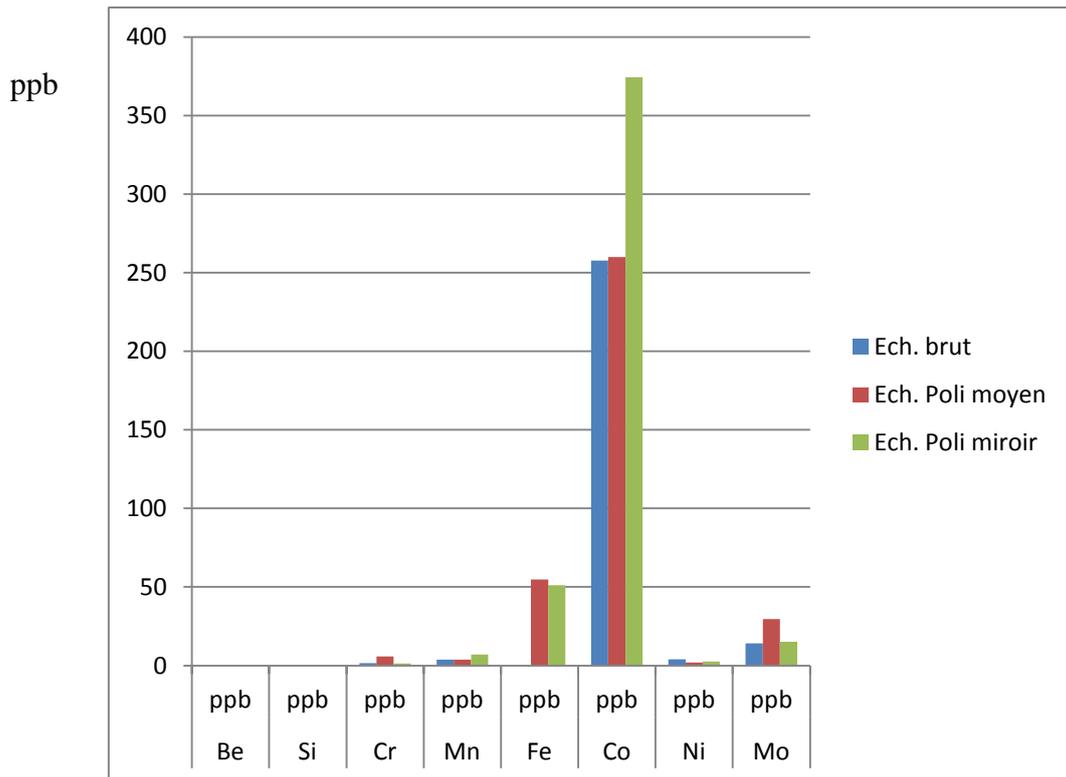
- **Étude en spectrophotométrie de masse après 7 jours**

Les différents résultats (issus de moyenne de plusieurs mesures) sont présentés dans le tableau 33 et sur la figure 49.

Échantillon	9Be	29Si	52Cr	55Mn	56Fe	59Co	60Ni	98Mo
<i>Dosage en ppb</i>								
durée 7 jours								
7	NQ	NQ	1.57	3.87	NQ	257.70	4.00	14.16
8	NQ	NQ	5.77	3.84	54.74	259.90	2.03	29.58
9	NQ	NQ	1.32	7.09	51.08	374.30	2.59	15.11
durée 14 jours								
7	NQ	1478.50	3.53	5.96	382.54	274.40	9.64	31.60

*NQ : non quantifiable*

**Tableau 33** : résultats moyens du relargage de l'alliage base Cr-Co.



**Figure 49** : Relargage de l'alliage Cr-Co après 7 jours.

Les constituants majeurs de l'alliage (chrome, cobalt, molybdène) se comportent différemment face au relargage :

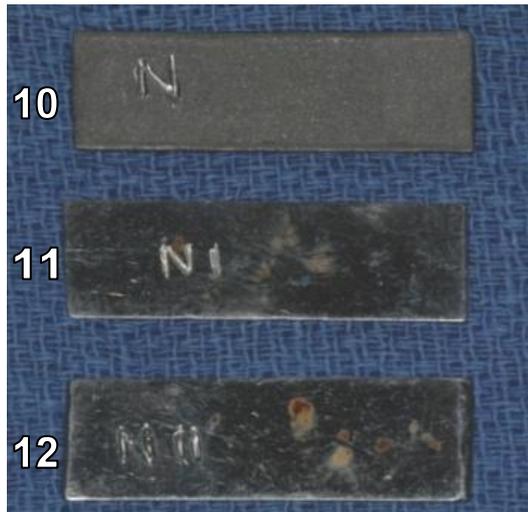
- le chrome est retrouvé en quantité très faible : entre 1,3 et 6 ppb (traces)
  - le cobalt, qui représente les 2/3 de la masse de l'alliage, est présent en solution à environ 260 ppb pour les échantillons brut et poli intermédiaire, et 375 ppb environ pour le poli miroir.
  - le molybdène est retrouvé en quantité faible : 14 à 30 ppb
- Absence de silicium, et de béryllium (l'alliage est garanti sans).

On retrouve des traces de manganèse (4 à 7 ppb), de nickel (2 à 4 ppb) et de fer pour les échantillons 8 et 9 (50 à 55 ppb). L'alliage ne contient normalement ni fer, ni nickel. Seule une pollution de l'alliage ou de l'électrolyte peut expliquer cette présence : étanchéité des flacons en polypropylène déficiente, flacon réutilisé avec un alliage différent ou contamination au laboratoire de prothèse des échantillons eux-mêmes.

Le polissage des échantillons de cet alliage a un effet variable en fonction des éléments mais globalement il est plutôt négatif sur le relargage ; cela peut s'expliquer par la disparition de la couche de passivation (couche d'oxydes) très protectrice contre la corrosion, lors des procédures de polissage, qui doit ensuite se recréer (101).

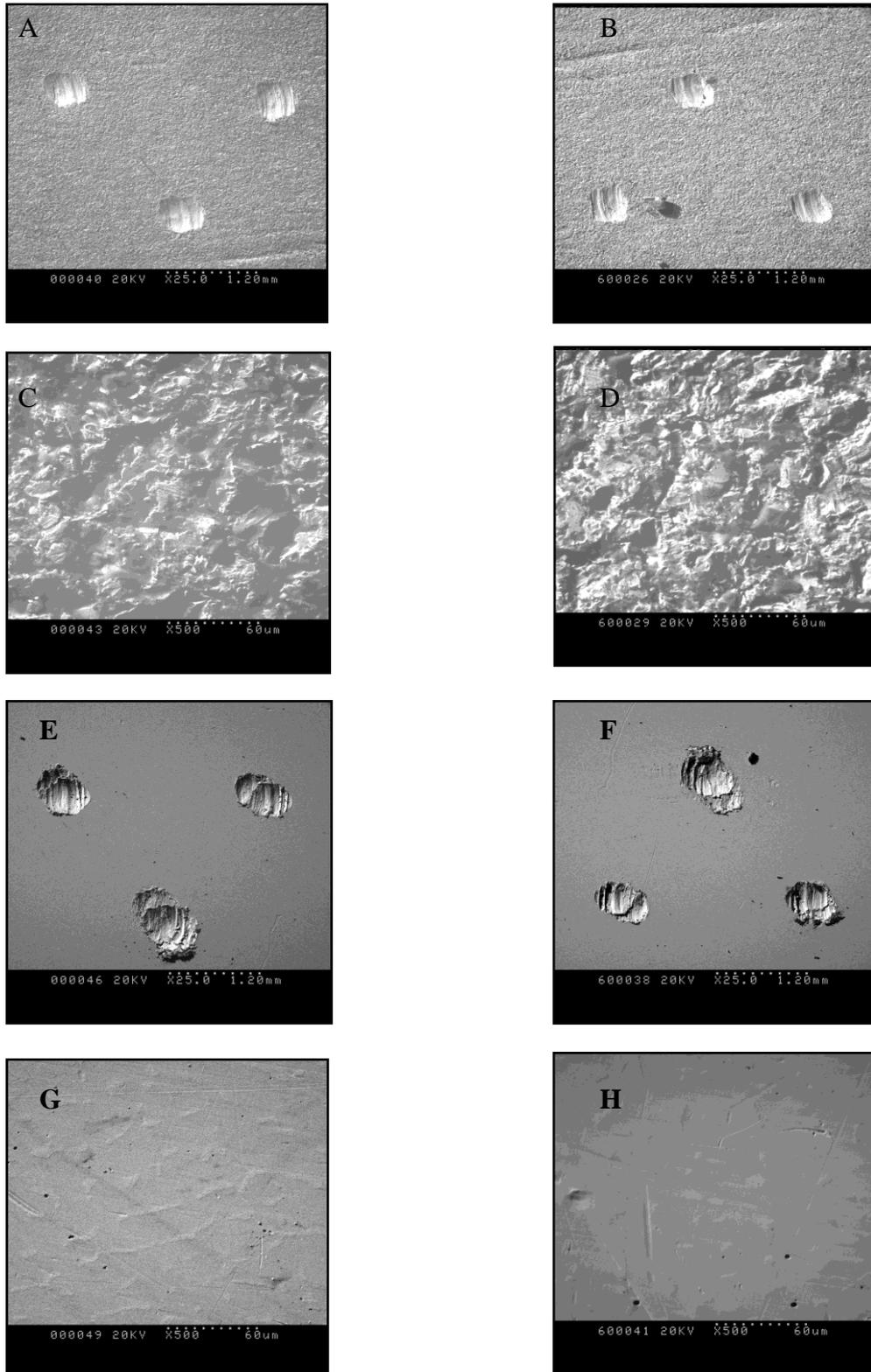
4134. *Alliage Base Ni-Cr*

Les 3 échantillons de cet alliage sont présentés figure 50 avec leur N° d'identification.



**Figure 50** : Vue des échantillons (alliage base Ni-Cr) après action salivaire 7 jours. 10 : Brut de coulée ; 11 : polissage intermédiaire ; 12 : polissage miroir.

- Étude métallographique



**Figure 51** : Vues au M.E.B. (analyse topographique) des échantillons 10 (A à D) et 11 (E à H)

*A gauche : avant action salivaire*

*A droite : après action salivaire de 7 jours*

Sur la figure 51, l'échantillon brut de coulée présente un aspect très homogène ; aucune altération visible après attaque salivaire sur cette durée.

L'échantillon poli présente un aspect homogène. La surface de l'échantillon ne présente pas d'altération visible, tout juste une surface plus « lisse » au grossissement 500X, qui pourrait correspondre à une couche de passivation, comme précédemment.

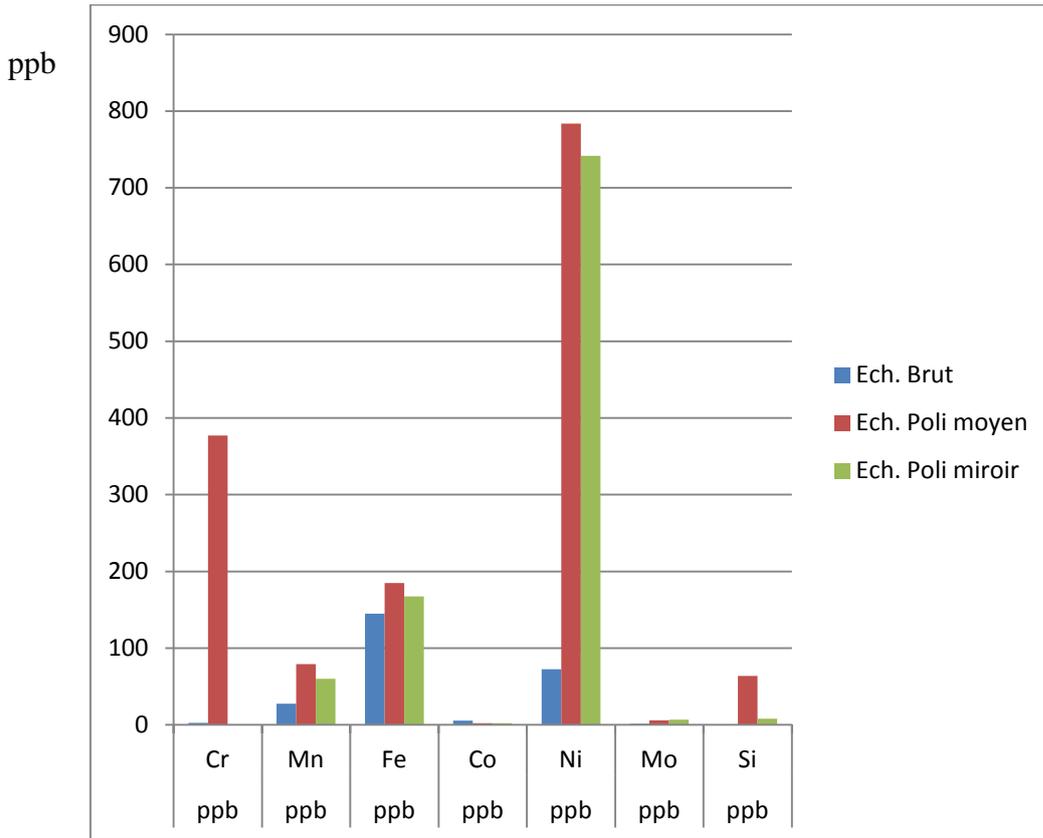
- **Étude en spectrophotométrie de masse.**

Les différents résultats (issus de moyenne de plusieurs mesures) sont présentés dans le tableau 34 et sur la figure 52.

Échantillon	52Cr	55Mn	56Fe	59Co	60Ni	98Mo	29Si
<i>Dosage en ppb</i>							
durée 7 jours							
10	2.62	27.49	145.00	5.59	72.60	1.49	NQ
11	3.77	79.14	184.90	2.32	783.50	5.90	64.03
12	5.24	60.05	167.40	2.16	741.80	6.77	8.16
durée 14 jours							
10	32.36	38.85	475.57	NQ	535.71	15.48	1126.11
11	15.90	51.97	46.04	NQ	802.46	NQ	936.66
12	13.80	16.91	265.75	NQ	108.60	9.76	1047.22

*NQ : non quantifiable*

**Tableau 34** : résultats moyens du relargage de l'alliage base Ni-Cr.



**Figure 52** : Relargage de l'alliage Ni-Cr après 7 jours.

La figure 50 (vue macroscopique des échantillons après action salivaire) montre très nettement sur les échantillons d'alliage nickel chrome poli et miroir des zones de corrosion par piqûre (26), avec présence d'oxyde de fer (99).

Les constituants majeurs de l'alliage (fer, nickel, chrome) se comportent différemment face au relargage et les quantités relarguées ne sont pas proportionnelles à la composition de l'alliage :

- le fer : 145 à 185 ppb pour les trois échantillons (valeurs similaires)
- le nickel : 73 pour le brut, 740 à 780 ppb respectivement pour le poli miroir et le poli intermédiaire.
- le chrome est retrouvé en quantité faible : 2,6 ppb pour le brut, 3,8 ppb pour le poli et 5,2 ppb pour le miroir.

Les constituants mineurs de l'alliage (silicium, molybdène, manganèse) :

- le silicium : absence pour le brut, 62 ppb pour le poli, 8 ppb pour le poli miroir.
- le molybdène est retrouvé en quantité très faible : 1,5 ppb, 5,9 ppb, 6,8 ppb respectivement pour les trois échantillons.

- le manganèse est retrouvé en quantité assez faible mais pas négligeable : 27 ppb, 80 ppb et 60 ppb environ, respectivement pour les trois échantillons (alors que l'alliage en contient moins de 1%).

Absence de béryllium. Mais on retrouve des traces de cobalt (2 à 6 ppb), or l'alliage n'en contient normalement pas. A nouveau, on suspecte une pollution de l'alliage ou de l'électrolyte.

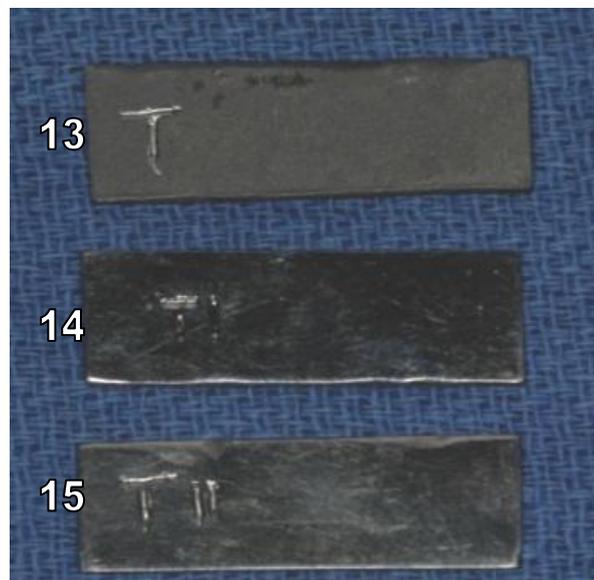
Le polissage des échantillons de cet alliage nickel chrome a un effet globalement négatif sur le relargage ionique, surtout s'il n'est pas poussé mais seulement intermédiaire.

A l'exception du cobalt pour lequel les valeurs diminuent (tout en restant proches et de toute façon excessivement basses), l'ensemble des valeurs augmente dans des proportions parfois importantes : le fer est globalement stable, le manganèse double, tandis que le nickel est multiplié pratiquement par 11.

Cela peut s'expliquer par la disparition de la couche de passivation lors des procédures de polissage comme pour l'alliage chrome cobalt précédemment.

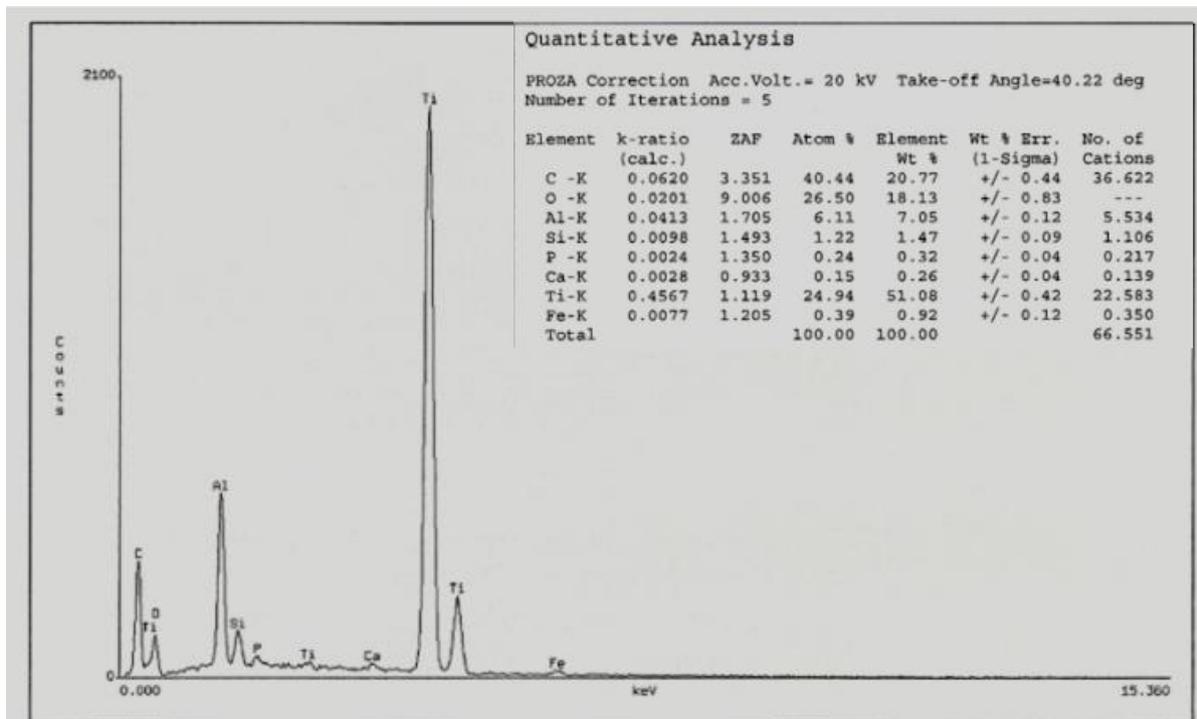
#### 4135. Titane

Les 3 échantillons de cet alliage sont présentés figure 53 avec leur N° d'identification.

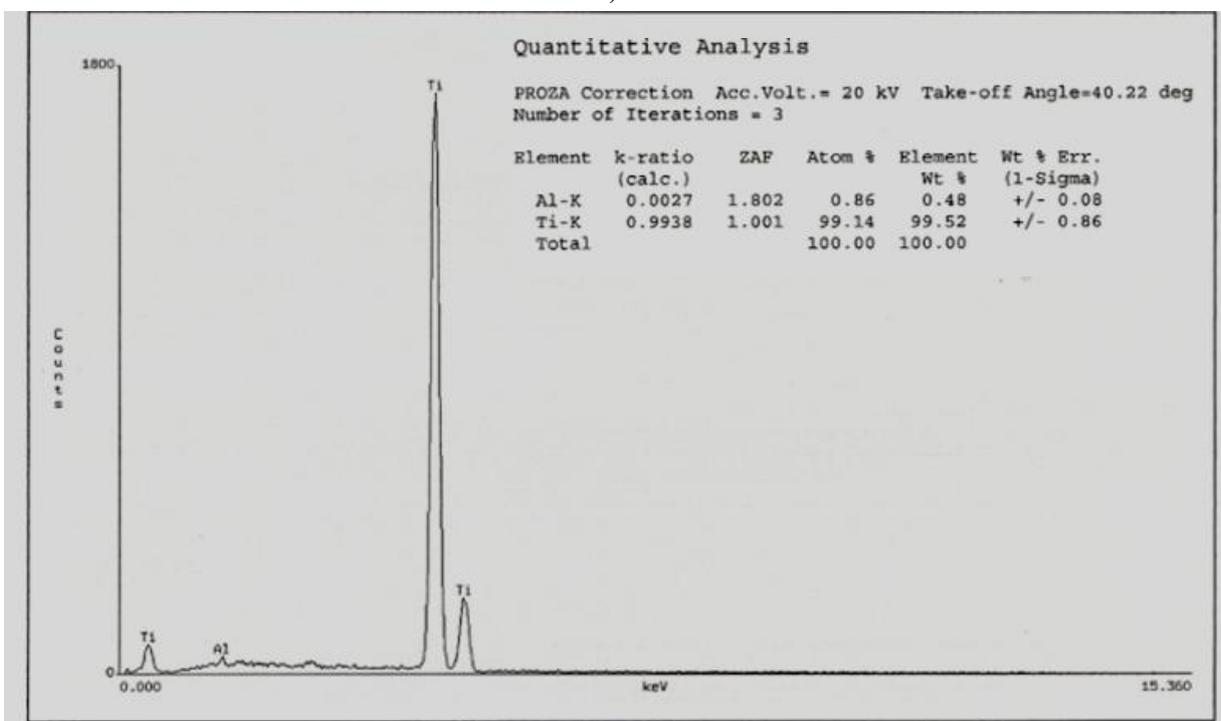


**Figure 53** : Vue des échantillons (titane) après action salivaire 7 jours. 13 : Brut de coulée ; 14 : polissage intermédiaire ; 15 : polissage miroir.

- **Composition de surface**



*Échantillon 13, brut de coulée*



*Échantillon 15, poli miroir*

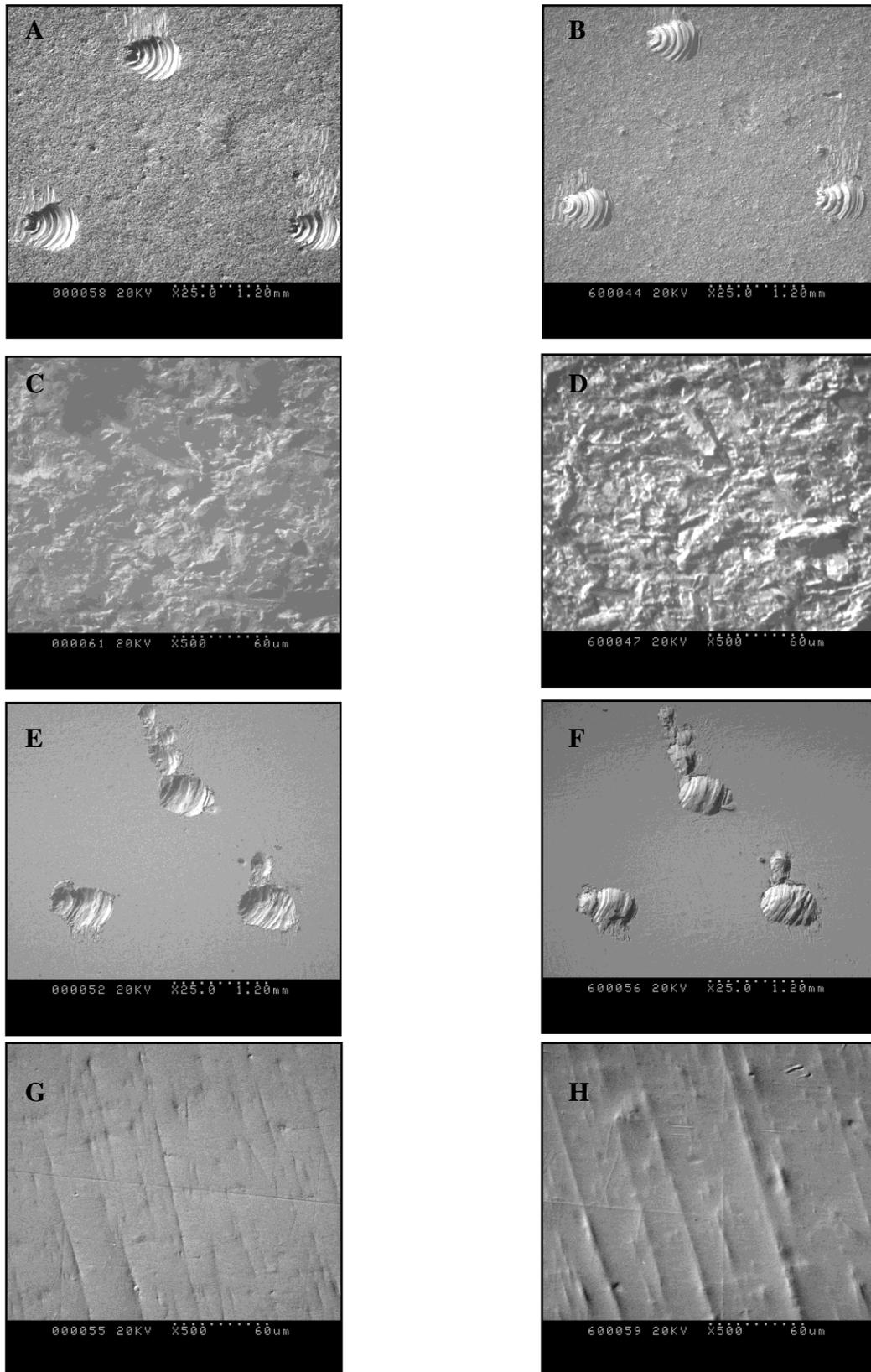
**Figure 54** : Analyse chimique des constituants à la surface des échantillons avant action salivaire ; titane brut de coulée et titane poli.

La figure 54 représente l'analyse chimique de surface des échantillons 13 et 15 (titane brut et poli miroir). La composition de l'échantillon 15 est proche des données du fabricant avec toutefois l'absence à la surface, de fer (ou sa non détection) et la présence en trace d'aluminium (0,46%). L'échantillon brut de coulée comme précédemment, comporte des polluants inhérents à la technique de coulée (mise en revêtement) ; on trouve donc du carbone (présent dans le revêtement spécifique à la coulée du titane) environ pour 20% en masse, de l'oxygène (18% environ), du silicium, du phosphore, du calcium, et de l'aluminium.

On note qu'ils disparaissent tous totalement à l'exception de l'aluminium qui persiste sous forme de trace.

On peut tenter d'expliquer cela par la difficulté de polir le titane et donc l'éviction d'une couche d'usure moindre que pour les autres alliages.

- Étude métallographique



**Figure 55** : Vues au M.E.B. (analyse topographique) des échantillons 13 (A à D) et 15 (E à H)

*A gauche : avant action salivaire*

*A droite : après action salivaire de 7 jours*

Sur la figure 55, les deux échantillons brut et poli ne présentent aucun changement visible à leur surface après action salivaire, et ce, aux deux grossissements.

- **Étude en spectrophotométrie de masse.**

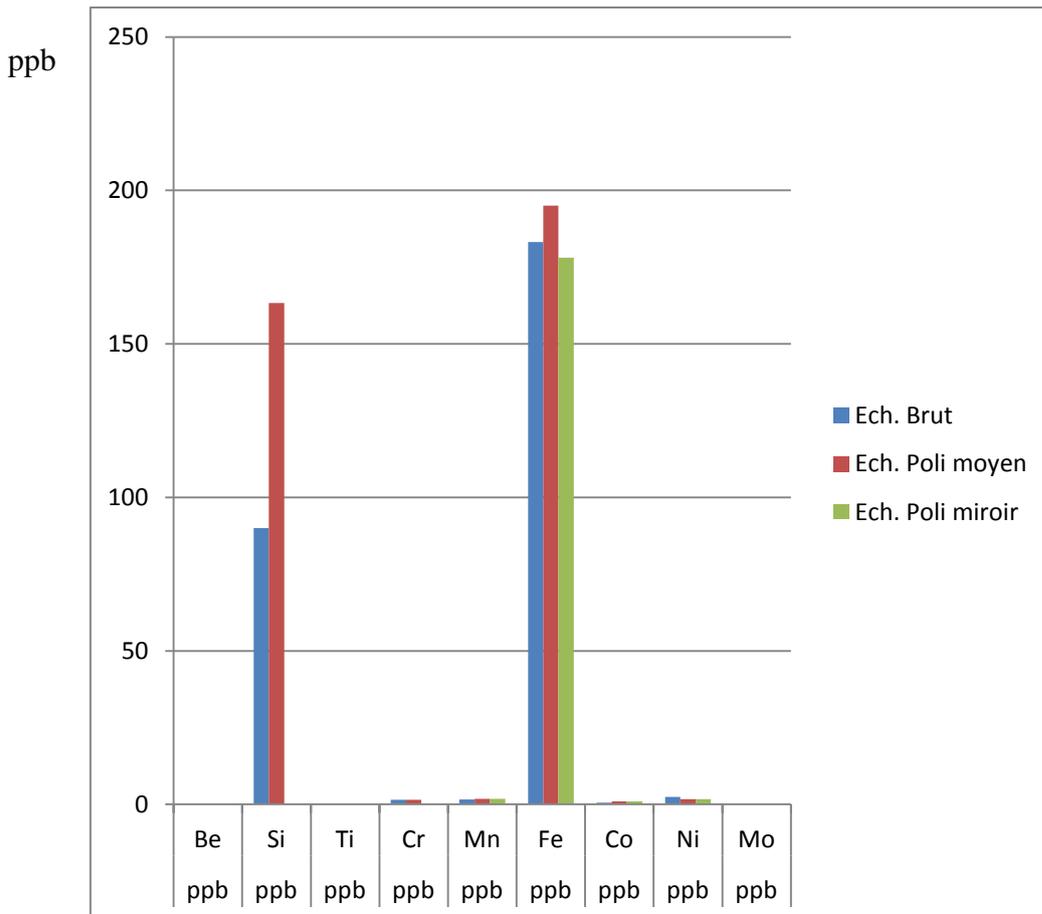
Les différents résultats (issus de moyenne de plusieurs mesures) sont présentés dans le tableau 35 et sur la figure 56.

Échantillon	9Be	29Si	47Ti	52Cr	55Mn	56Fe	59Co	60Ni	98Mo
<i>Dosage en ppb</i>									
durée 7 jours									
13	NQ	90	0.14	1.53	1.58	183.20	0.56	2.46	NQ
14	NQ	163.30	0.03	1.53	1.83	195.00	0.95	1.70	NQ
15	NQ	NQ	NQ	0.140	1.79	178.10	0.93	1.66	NQ

durée 14 jours	non testé
----------------	-----------

*NQ : non quantifiable*

**Tableau 35** : résultats moyens du relargage du titane.



**Figure 56** : Relargage du titane après 7 jours.

On retrouve dans le milieu salivaire artificiel :

- du fer (composant en très faible quantité de l'alliage) à hauteur de 180 à 200 ppb
- du silicium qui provient probablement du matériau de revêtement, à hauteur de 90 ppb pour le brut, 163 ppb pour le poli et sous le seuil de détection pour le poli miroir (le silicium est alors totalement éliminé par la couche enlevée lors du polissage). Ces résultats sont en concordance avec l'analyse chimique de surface au M.E.B.
- absence de béryllium et de molybdène.
- des traces de titane, chrome, manganèse, cobalt (tous  $\leq 1,8$  ppb) et de nickel (1,7 à 2,5 ppb)

On peut à nouveau subodorer une contamination de la solution électrolytique car la présence de chrome, de manganèse, de cobalt et de nickel n'a pas d'explication logique.

Le polissage semble sans effet particulier ou celui d'une très faible amélioration, mais les valeurs sont déjà remarquables pour l'échantillon brut.

## 4136 – Analyse globale des résultats

L'ensemble des données obtenues permet de confirmer le bon comportement des alliages N et HN face à la corrosion. Les métaux nobles (or, platine, palladium) ne relarguent pas ou très peu, l'argent légèrement plus. Viennot et coll. (127) ont montré que dans le cas d'alliages à base Ag-Pd, seul l'argent est retrouvé en solution (le palladium pas du tout) ; cela confirme nos résultats. Par contre, les constituants mineurs, tels que le zinc et le cuivre relarguent des quantités non négligeables d'ions.

Les alliages HN et N ont des comportements proches du point de vue du relargage. L'alliage HN relargue moins d'argent mais plus de zinc que l'alliage N, tandis que les valeurs pour le cuivre, élément impliqué dans les effets cytotoxiques (111), est équivalent pour les deux types d'alliage.

Il semble, comme l'ont montré Wataha et coll. (135, 136), que la teneur en métaux nobles ne soit pas prédictive de la réponse biologique.

L'analyse de la surface des échantillons au M.E.B. ne montre pas de modification visible après action salivaire sur une durée de 7 jours. Viennot et coll. (127) notent aussi pour des alliages Ag-Pd des modifications de surface nulles ou à peine visibles. Les résultats après 7 jours puis à nouveau 14 jours d'action salivaire confirment ceux obtenus pour 7 jours seulement et réaffirment le rôle positif du polissage sur ces alliages bien qu'un polissage très poussé ne soit pas apparemment plus efficace en ce qui concerne la résistance à la corrosion.

La diminution de la surface réactionnelle provoquée par le polissage peut expliquer ces résultats. Wataha et coll. (135) ont montré que la cytotoxicité à court terme est prédictive de celle à long terme pour la plupart des alliages de coulée dentaires.

L'alliage chrome cobalt montre un comportement excellent face au relargage avec des valeurs basses pour tous les éléments (légèrement plus élevées pour le cobalt). Nos résultats sont en concordance avec ceux de Khamis et Seddik qui précisent que les coulées successives d'un alliage chrome cobalt (Wironit®) n'affectent pas sa résistance à la corrosion. De plus, les alliages contenant du chrome et du molybdène possèdent un meilleur comportement que les alliages contenant du nickel. Une étude de Tuna et coll. (123) avait déjà mis en évidence le rôle du molybdène dans la résistance à la corrosion. Ce type d'alliage Cr-Co-Mo présente de plus un excellent comportement en milieu acide (chlorures).

Il semble que le chrome soit responsable de ces propriétés en permettant, par son oxydation l'établissement d'une couche de passivation à la surface des échantillons. C'est également la raison pour laquelle le polissage pour cet alliage semble plutôt présenter un effet négatif. L'analyse de la surface au M.E.B. avant et après action salivaire à une semaine ne permet pas d'observer de différence.

L'alliage nickel chrome fer présente le moins bon comportement à la corrosion parmi les cinq alliages testés. En effet, il est le seul à présenter des traces visibles de corrosion à sa surface sur les échantillons polis, ce qu'avaient observé Khamis et Seddik. Du fer et du nickel sont relargués en quantité importante.

Muller et coll. ont montré que la quantité de nickel relargué augmentait de 67% lorsque le pH baissait de 7 à 5 (rappelons que dans notre étude, il est de 7,4).

L'étude au M.E.B. ne montre pas de différence avant et après action salivaire, vraisemblablement parce que la zone focalisée par le M.E.B. n'était pas intéressée par la corrosion (corrosion par piqûres localisée, répartie de manière hétérogène).

Le titane montre un très bon comportement face à la corrosion, probablement le meilleur en terme de relargage, bien que du fer, soit dosé en solution dans des proportions non négligeables. A nouveau, pas de modification visible au M.E.B. pour cette durée d'action salivaire dans ces conditions expérimentales. Le niveau de polissage semble sans effet notable.

Cela concorde avec les données d'études précédentes (Wassel, Gil) rapportées par Sourdot (115), et explique en partie la remarquable biocompatibilité du titane et de ses alliages, due essentiellement à la couche de passivation de résistance élevée, qui se forme très rapidement.

Les alliages dits « précieux » confirment leur bon comportement, bien que les quantités de zinc et de cuivre apparaissent très importantes. Le chrome cobalt semble être une excellente alternative aux alliages d'or pour la réalisation d'infrastructure de prothèses amovible, tandis que l'alliage nickel chrome inquiète par sa réaction en particulier sur le plan macroscopique, surtout lorsqu'on observe la proportion majeure de restaurations fixées, coulées ou métallos céramiques, réalisées en France avec cet alliage. Le titane confirme son intérêt sur le plan biologique, malheureusement contrebalancé par des propriétés mécaniques parfois limitées (nécessité de réaliser un recuit) et une technologie d'utilisation complexe et onéreuse.

Les résultats obtenus dans le cadre de cette étude sont intéressants, et proches de ceux décrits dans la littérature pour la plupart. Néanmoins, nous l'avons vu précédemment, certaines valeurs sont, de manière certaine, erronées : des éléments non constitutifs des alliages sont retrouvés (souvent sous forme de traces) dans la solution et certaines valeurs augmentent brutalement lors du deuxième passage (14 jours), c'est le cas du cuivre.

On peut tenter d'expliquer ainsi ces artefacts :

Une pollution de l'alliage : possible lors de la coulée de l'alliage au laboratoire. La technique artisanale d'élaboration des pièces prothétiques ne permet pas d'écarter totalement les risques de contamination d'un alliage par des résidus d'un autre.

## 414 – Discussion et perspectives

La présente étude expérimentale rassemble et confronte les résultats issus des techniques d'observation métallographique et des mesures en spectrométrie des éléments relargués en solution.

Elle nous a permis de vérifier le comportement face à la corrosion en milieu salivaire artificiel simplifié des principaux alliages utilisés en prothèse odontologique. Il apparaît que l'alliage nickel chrome fer présente le moins bon comportement en solution et que les alliages dits « précieux » malgré leur excellent comportement relaté partout dans la littérature (et observé cliniquement) relarguent pourtant des éléments à activité biologique potentielle (cuivre et zinc).

Le polissage des pièces métalliques apparaît avoir un effet variable : indispensable pour les alliages N et HN, neutre pour le titane, et même négatif de façon plutôt étonnante pour les alliages de base (« non précieux »).

Les résultats enregistrés sont difficilement comparables à ceux des autres études précédemment réalisées car ils sont extrêmement sensibles aux conditions expérimentales, en particulier la nature exacte de l'alliage (composition précise) et la composition de la solution électrolytique.

D'après Vuillème (*130*), un certain nombre de paramètres influencent le comportement électrochimique des matériaux placés dans la cavité buccale :

-le pH : la diminution du pH favorise les processus de corrosion électrochimique, notamment en potentialisant l'action des chlorures présents dans la salive. L'abondance de plaque bactérienne, la salive stagnante, la présence de prothèses amovibles à recouvrement muqueux important, sont des facteurs favorisant l'acidité buccale. Cet effet est particulièrement marqué sur alliages nickel chrome. (*41*)

-le temps : de façon générale, la réactivité chimique des alliages décroît avec le temps. La formation d'oxydes, de sulfures plus ou moins adhérents à la surface des matériaux réduit les possibilités d'échanges électroniques. C'est le phénomène de passivation. Cela est particulièrement vrai pour les alliages chrome cobalt dont la surface se couvre d'une couche de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  peu réactive.

-l'état de surface : une surface rugueuse favorise les processus de corrosion. D'une part parce que la surface développée susceptible de réagir est plus étendue, d'autre part en raison de l'aération différentielle qui entraîne des variations de pH très localisées. Vuillème (*130*) a montré qu'il pouvait y avoir 25 fois plus d'ions relargués à partir d'une surface non polie par rapport à une surface polie. De plus, à l'échelle de la microstructure, les porosités et les défauts structuraux constituent des zones d'amorce privilégiées de processus corrosifs. Ceci souligne l'importance de la préparation de l'alliage lors des étapes de fonderie, du polissage et de la finition de la pièce prothétique. Enfin, une surface rugueuse est plus favorable à la colonisation par la plaque bactérienne qu'une surface polie.

-la quantité de matière enlevée lors du polissage : la surface de la pièce prothétique après coulée est recouverte d'une peau d'oxydes et de porosités dont l'élimination totale garantit une meilleure homogénéité de surface. Ceci étant particulièrement vrai pour les alliages nobles destinés à la technique métallo-céramique dont la surface est enrichie en métaux non nobles qui se dissolvent de manière privilégiée après oxydation. Plus l'épaisseur de matériau éliminée lors des procédures de polissage est importante, moins il y a d'ions extraits.

- la présence bactérienne influence le comportement des alliages face à la corrosion de manière certaine (67) mais des études restent nécessaires afin de mieux comprendre les mécanismes d'action et les effets réels de la flore buccale. Il semble que les produits du métabolisme bactérien souvent constitués d'acides, créent une baisse du pH très localement et favorise la corrosion en crevasses.

- on peut ajouter enfin à cette liste les effets mécaniques d'usure, liés à la mastication et même aux déglutitions successives. Une étude de Tai et coll. laisse présager un comportement beaucoup moins bon des alliages de base en conditions simulées de mastication au bout d'une période simulée d'un an. (« -leur stabilité est sujette à questionnement- »). Le brossage des restaurations en bouche lors des techniques d'hygiène buccodentaire influence également le relargage ionique des alliages métalliques : toutes les valeurs sont augmentées à l'exception des alliages nickel chrome. (132)

## 42 – Étude *in vitro* du comportement des céramiques dentaires d'infrastructure en milieu salivaire.

### 421 – La machine d'usure en milieu salivaire, un simulateur proche de la réalité

- Recréer le contexte masticatoire.

La composante chimique de l'usure en milieu buccal provient de la présence de salive entraînant une corrosion (usure tribochimique). Des études (64, 100, 102) sur l'attaque des céramiques dentaires par la salive artificielle ont montré que :

- Les différents types de céramiques (conventionnelles et basse fusion) étudiés subissent des pertes de substance en milieu salivaire.
- Ces pertes varient en quantité d'un type de céramique à l'autre
- La concentration de la salive artificielle en ions fluorures a une incidence sur la dégradation de l'échantillon

La température est également un facteur de variabilité de la rapidité et/ou quantité d'attaque. Il paraît donc évident qu'une analyse fiable et reproductible de l'usure d'un biomatériau dentaire *in situ*, est une étude qui met l'échantillon en conditions artificielles se rapprochant du contexte salivaire.

La composante mécanique de l'usure est, quant à elle, modélisable par le mouvement d'indentation. Ceci nous place dans le cadre occlusal général et non parafonctionnel (ne modélise pas un bruxisme) :

- Choc vertical sur l'échantillon
- Glissement horizontal
- Remontée de l'indenteur

Le phénomène d'attrition est modélisable par l'indenteur, en augmentant l'effort à 70N mais concerne moins l'usure par la mastication.

Les conditions sont ainsi réunies pour l'étude de l'usure provoquée par la mastication : mouvement d'indentation à pression masticatrice (30 N), milieu de salive artificielle aux dosages ioniques précis et à une température de 37°C.

- Permettre l'analyse microscopique de la détérioration de l'état de surface.

L'observation à fort grossissement (x350, x3500, x5000 ou x7500) possible par le M.E.B. rend possible la visualisation, au sein de l'empreinte réalisée par l'indenteur, de l'état de

surface du matériau échantillon. De la sorte, outre la quantification des pertes de substance, on peut analyser :

- l'apparition de **microfissures**, à l'origine, par exemple, de fracture des céramiques par fatigue.
  - le **relief** et en déduire un degré de polissage de la surface qui a des répercussions sur ; le rendu esthétique, l'abrasivité, la création de sites d'attaque chimique.
- Permettre la liberté de la confrontation.

Une fois le processus de simulation établi, il est possible d'envisager toutes sortes d'expériences sur un banc d'essai universel reproductible. Ainsi, on peut **étudier, quantifier et comparer** :

- L'abrasivité d'un matériau sur l'émail dentaire.
- L'abrasivité de matériaux entre eux.
- L'incidence du polissage initial sur l'usure.
- La potentialisation de l'abrasion par la corrosion due à une salive artificielle précise, et inversement.
- L'incidence du poly métallisme sur l'usure mécanique.

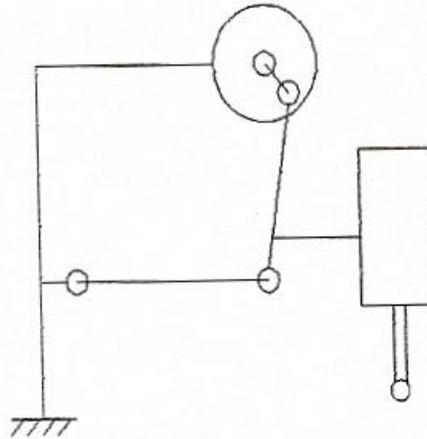
Voir **Annexe IV** pour le descriptif et le cahier des charges du simulateur.

#### **422 – Réalisation des plans définitifs du simulateur.**

Il est décidé, pour la reproductibilité des résultats, que le banc d'usure ne comporte qu'une seule piste (élimination des problèmes d'inégalités de flux salivaire et de pression). De plus, le passage de 5 à 1 piste allège la pression subie par la chaîne cinématique (de 150 N à 30 N), ce qui permet de la dispenser d'une liaison « joint élastique » auparavant nécessaire, et source de jeu, donc de non reproductibilité des mouvements.

- Chaîne cinématique

Pour obtenir un mouvement d'indentation, un actionneur est nécessaire (**Fig.57**). Cet actionneur peut être linéaire (vérin pneumatique ou moteur, mais en double pour la bi axialité) ou rotatif (moteur). Pour des raisons économiques, mais aussi d'entretien, et de précision (jeu dans les systèmes utilisant des vérins guidés par une came), la solution linéaire d'un système à 4 barres est retenue :

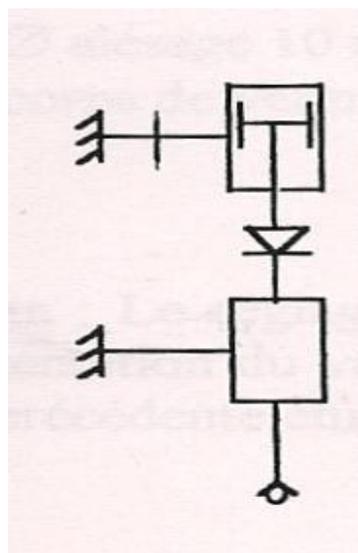


**Figure 57** : Schéma du mécanisme de la chaîne cinématique, selon Boonen. (12)

Ainsi, le mouvement exercé par l'indenteur sur son échantillon (choc vertical, glissement oblique, puis remontée) est très proche du mouvement intercuspidien lors de la mastication.

○ Système d'indentation

Il doit générer un contact sous charge constante (10 N), alimenté en air comprimé. Le système doit également guider le porte bille pour la précision et reproductibilité de la localisation du contact. Aussi, le système d'indentation se compose d'un vérin (double effet utilisé en simple effet pour ne pas qu'un ressort de rappel vienne perturber la constance de l'effort), et d'une douille à bille pour le guidage du porte bille sans jeux radiaux (*Fig.58 et 61*).

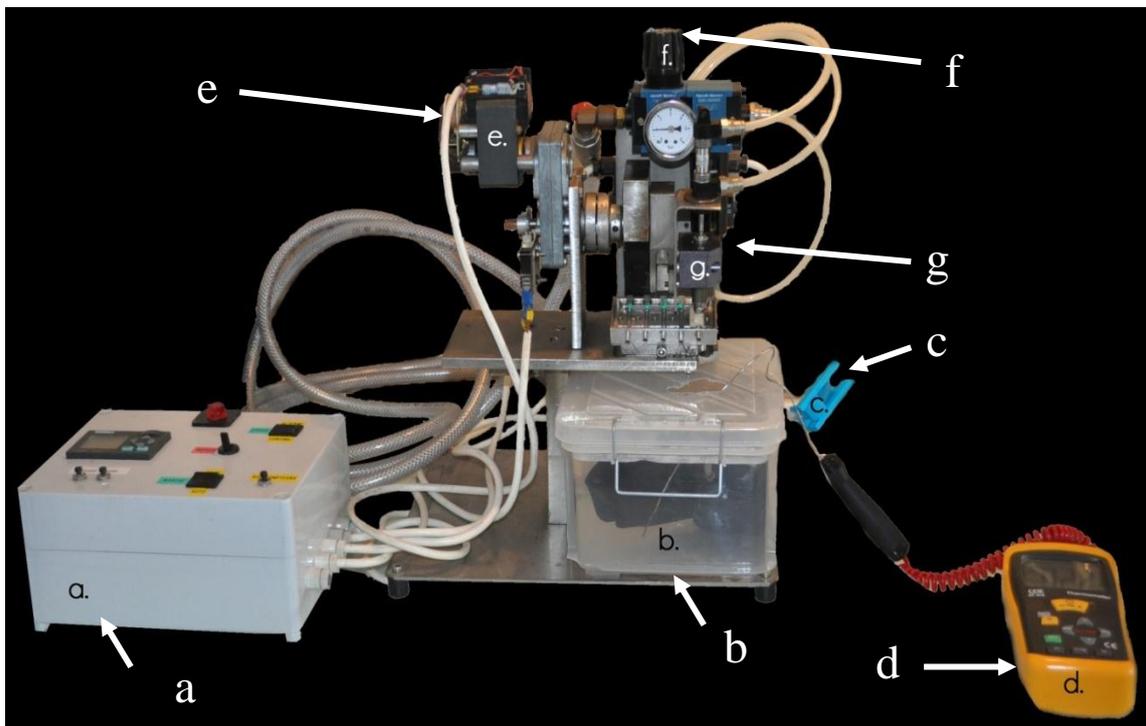


**Figure 58** : Schéma du mécanisme d'indentation de la machine d'usure. (12)

○ Système de comptage de cycle

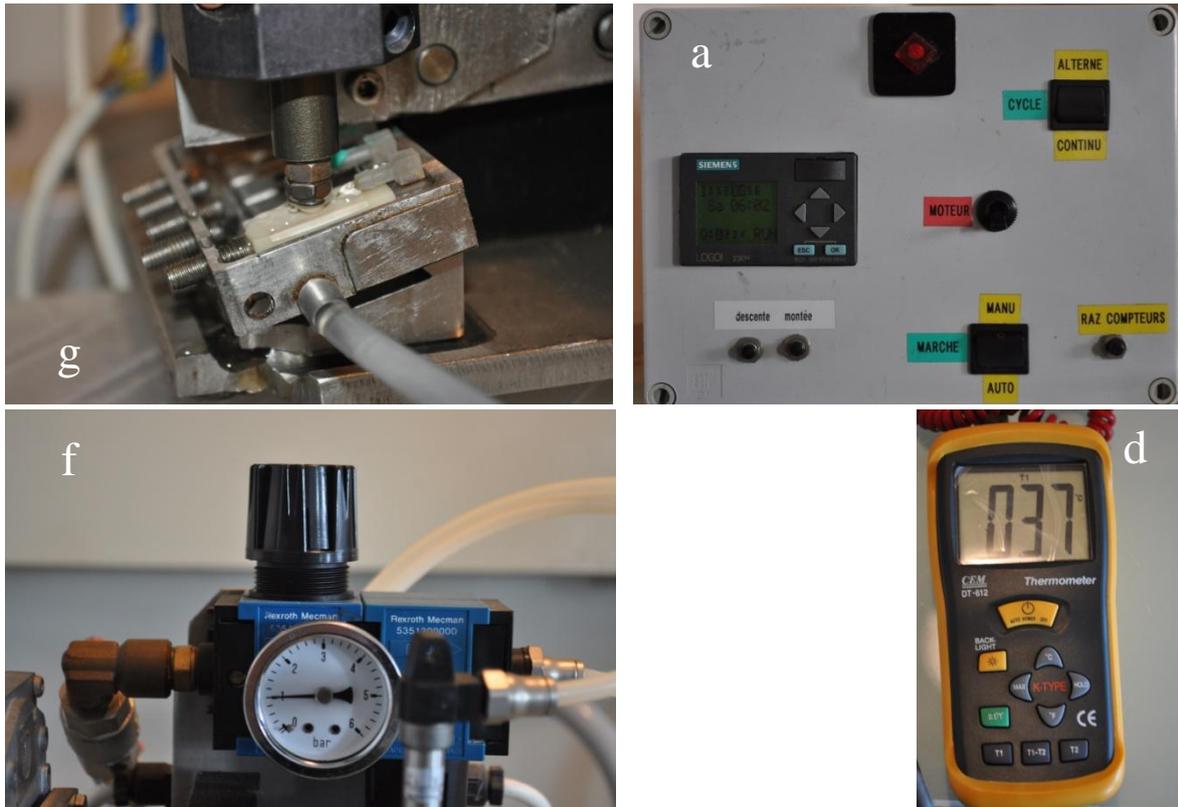
Pour résoudre le problème dû à l'usure du compte tour (galet-came) de l'indenteur et au dépôt de limaille de fer subséquent, 3 systèmes de comptage substitutifs sont possibles : un codeur, un capteur optique, ou un capteur inductif.

Parce qu'adapté au besoin, économique, et facile à mettre en œuvre, un système de compteur inductif sera retenu et placé sur une pièce fixe de la chaîne cinématique.

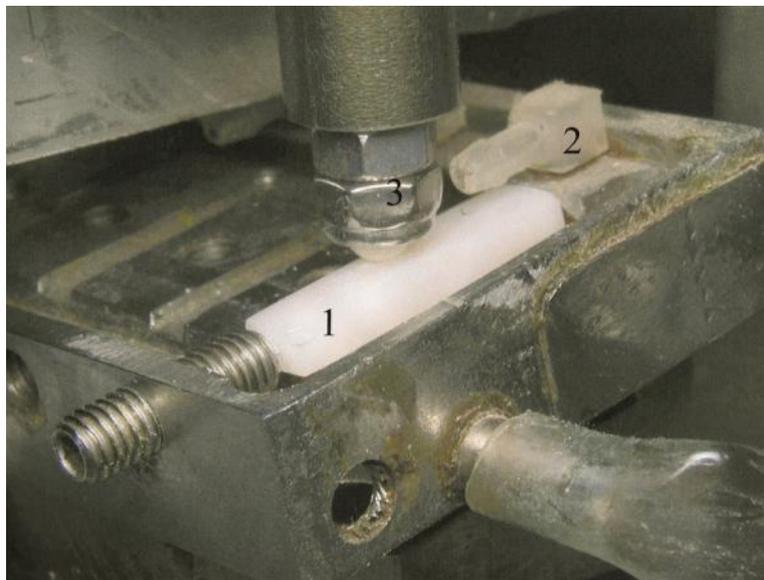


**Figure 59** : Vue d'ensemble du dispositif.

- a. programmateur manuel
- b. réservoir de salive artificielle, filtre, pompe et résistance chauffante thermostatée
- c. vanne de contrôle du débit de solution
- d. sonde de surveillance de la température
- e. moteur électrique
- f. manomètre de précision
- g. système d'indentation



**Figure 60** : Vue en détail de l'indenteur (g), du programmeur (a), du manomètre (f) et de la sonde de surveillance de température (d).



**Figure 61** : Vue en détail de l'indenteur et de l'échantillon.

1. Échantillon à tester (ici plot de céramique)
2. Sortie de salive artificielle
3. Indenteur (extrémité bille : ici bille de Zircon) dont le mouvement se décompose en un choc, puis glissement oblique, puis remontée.

#### **423 – Fonctionnement du simulateur masticatoire.**

Les cycles sont déterminés pour simuler la mastication en conditions de pression, de température, et de contexte salivaire. Le vérin entraîne une descente de la bille d'usure sur l'échantillon, exerce une pression et la chaîne cinématique entraîne un frottement horizontal, puis une remontée, le tout sous flux de salive artificielle, laissant une trace sur l'échantillon.

Les paramètres variables sont :

- le nombre de cycle et les phases de repos
- la nature de l'indenteur (céramique ou émail naturel)
- la pression appliquée par l'indenteur (de 1 à 4 bars, 10 à 40N)
- le flux de salive artificielle
- la nature et la température de la solution de salive artificielle
- la nature de l'échantillon

## 424 – Comparaison aux dispositifs existants

La recherche bibliographique a permis de trouver l'existence de 7 simulateurs d'usure appliqués actuellement à l'odontologie (**Tab.36**), qui sont les suivants :

1) ACTA (Academic Center for Dentistry Amsterdam) wear machine :

il ne s'agit pas d'un mouvement d'indentation, mais du frottement par la rotation d'un échantillon circulaire sur une piste en acier texturé et durci (abrasif) réglable de 0 à 170 tours/min. On évalue comparativement la perte de volume des échantillons circulaires par scannage.

2) OHSU (Oregon Health Sciences University) oral wear simulator :

il comporte un indenteur conique en émail, exerçant une pression de 20 ou 70 Newtons et actionné par un électro-aimant, l'impact est suivi d'un frottement. Mais l'expérience est réalisée « three body » avec une interface (suspension de broyat de graines et billes de PMMA) qui ne circule pas, à température ambiante.

3) University of Alabama wear simulator :

il se compose d'un indenteur conique en polyacétate, avec un mouvement d'impact sous 75,6 Newtons, puis glissement, puis remontée, dont la mécanique n'est pas communiquée. L'expérience est en présence d'interface statique (billes de PMMA). On mesure la perte de substance par diminution de la hauteur de l'échantillon et de l'indenteur.

4) ZCCM (Zurich computer-controlled masticator) :

il est constitué d'un indenteur d'émail, animé d'un mouvement d'impact (49 N) puis glissement par un électro-aimant, puis remontée. L'interface est constituée par de l'eau, de l'alcool, et du dentifrice ; elle est statique.

5) BIOMAT wear simulator :

consiste en l'impact d'un indenteur en acier (sous la pression d'un poids), sur un échantillon en rotation, en milieu aqueux à 37°, puis remontée.

6) MTS (Minnesota wear simulator) :

une dent sous charge de 13,35 Newtons exercée par un vérin, est au contact d'un échantillon en rotation, en milieu aqueux à température ambiante.

7) WILLYTEC wear simulator (Munich) :

Il est, selon la plupart des auteurs, le meilleur procédé de simulation de l'usure masticatoire actuellement disponible. Un indenteur (émail ou bille de céramique Empress®) provoque un choc vertical (déterminé par un poids) sur un échantillon qui va alors glisser latéralement, puis l'indenteur est remonté. L'usure se fait en milieux aqueux à 5°C ou 55°C. Huit chambres d'usure fonctionnent simultanément.

	indenteur	mouvement	Mécanique verticale	Mécanique horizontale	Force verticale en (N)	interface
ACTA wear machine	Pas d'indentation, frottement sur piste en acier texturé et durci	glissement	Statique (ressort)	Moteur (rotation)	15 à 20 ajustable	Suspension abrasive (broyat riz + millet) statique
OHSU	Cône émail	Impact + glissement	Electro-aimant	Electro-aimant	20 (abrasion) Ou 70 (attrition)	Suspension abrasive (PMMA) statique
University of ALABAMA	Cône Acétate	Impact + glissement	N.C.	N.C.	75,6	Suspension abrasive (billes PMMA) statique
ZCCM	Email	Impact + glissement	Electro-aimant	Electro-aimant	49	Eau + alcool + dentifrice statique
BIOMAT	plaque acier	Impact + glissement	Poids	Moteur (rotation)	20	Eau statique à 37°C
MTS	Dent	glissement	Vérin (statique)	moteur (uni-axial)	13,35 (ajustable)	Eau Statique
WILLYTECH	Email/ céramique EMPRESS	Moteur (uniaxial) (mouvement de l'échantillon)	Poids	Moteur (uniaxial) et poids libre	50 (Ajustable)	eau en alternance 5 et 55°C
Machine d'usure et d'action salivaire de NANCY	Bille interchangeable Ou dent naturelle	Impact + glissement	Vérin à pression contrôlée	Moteur à mouvement rotatif Construction 4 barres	10 à 40 (ajustable)	Circuit de Salive artificielle filtrée. (Débit, température et composition modifiables.)

**Tableau 36** : Comparaison des dispositifs existants.

Ainsi, sur les 7 simulateurs existants, 2 ont un mouvement uni-axial (ACTA, MTS). Les 5 autres systèmes comportent des indenteurs fixes, excepté le Willytech®, et aucun système ne fonctionne sous irrigation, avec un flux nettoyant la surface de l'échantillon (pour se rapprocher de l'autonettoyage observable en bouche, sans laisser de particules abrasées et abrasives à l'interface). La plupart ont une charge d'indentation constante, sans variations possibles.

Le Willytech®, machine reconnue pour être la plus performante, a l'avantage d'exploiter simultanément 8 pistes, mais présente une cinématique particulière : la composante verticale vient de l'indenteur, par libre glissement sous charge d'un poids (la notion de libre glissement ne met pas en évidence les frottements axiaux et coinçages possibles de la barre de l'indenteur dans sa douille) et la composante horizontale vient d'un mouvement des échantillons.

En définitive, la cinématique de la machine nancéenne est unique. C'est l'indenteur qui effectue le mouvement en intégralité, grâce au couplage d'une construction à 4 barres animée par un moteur à mouvement rotatif (pas de jeu possible, reproductibilité maximale du mouvement), et d'un vérin à pression contrôlée avec précision ; la cinématique se rapproche réellement du rapport interdentaire lors de la mastication.

De plus, l'usage de salive artificielle filtrée, en circuit thermorégulé est exclusif, et garantit la représentation du phénomène d'usure tribochimique par les expériences.

#### **425 - Hypothèse et objectifs de travail**

Cette étude tente d'évaluer le comportement de différents matériaux utilisés en prothèse dentaire soumis à un flot continu de solution de salive artificielle dans une machine de simulation d'occlusion. Le but de cette étude est de quantifier les éléments relargués pour chaque matériau et d'analyser l'évolution de la surface sous une contrainte occlusale simulée.

- Étude de la surface

Les échantillons sont observés au M.E.B. au grossissement 25X et 500X avant et après leur passage dans la machine d'usure afin de comparer leur état de surface.

- Pesée de précision

Les échantillons sont méticuleusement séchés puis pesés à l'aide de balances de précision au 1/10000<sup>o</sup> g, avant et après le passage en simulateur de mastication.

- Étude du relargage ionique en spectrométrie

Les solutions de salive artificielle qui ont irrigué les échantillons durant toute la durée de l'expérimentation, sont analysées au spectromètre de masse à source plasma afin de quantifier les éléments relargués, même ceux n'apparaissant qu'à l'état de traces.

## 426 - Matériels et méthode

### 4261 – Composition des matériaux testés

#### ❖ *IPS e.max CAD (Ivoclar Vivadent®)*

Il s'agit d'une vitrocéramique à base de disilicate de lithium (**Tab.37**). Elle est utilisée comme infrastructure de restauration céramo-céramique ou de restauration monobloc. Elle se présente sous la forme de blocs destinés à être usinés (**Fig.62**). Ils subissent un traitement thermique secondaire.

SiO <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZrO <sub>2</sub>	ZnO	oxydes	Colorants
57-80	11-19	0-13	0-11	0-8	0-8	0-10	0-8

**Tableau 37** : Composition standard des blocs, données du fabricant.



**Figure 62** : Bloc d'IPS e.max CAD, données fabricant.

❖ *In ceram alumina (Vita®)*

C'est une céramique alumineuse ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) utilisée pour la confection d'armature de coiffes céramo-céramiques. Les pièces prothétiques sont réalisées par CFAO (blocs CEREC®). Les blocs sont pré-frittés, puis subissent une infiltration secondaire avec un verre coloré. La poudre seule est composée à 100% d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Dans sa forme infiltrée, on retrouve 75% d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  et 25% de verre de lanthane (La). L'oxyde de lanthane, à des teneurs comprises entre 5 et 40 %, accroît l'indice de réfraction et diminue la dispersion de la lumière. Les verres au lanthane sont universellement employés, en optique de précision, pour réaliser des lentilles de microscopes, de télescopes, des objectifs photographiques, etc.

❖ *Zircone usinée (Diadem®)*

Pièces usinées, en oxyde de zirconium ( $\text{ZrO}_2$ ) stabilisé à l'Yttrium Y-TZP puis frittées dans des conditions industrielles.

❖ *Résine seule (Unifast trad GC®)*

Résine acrylique pour la fabrication des dents provisoires. Sert de témoin, car cette résine a été utilisée pour enchâsser les échantillons de céramique.

Poudre	méthacrylate de méthyle et copolymère de méthacrylate d'éthyle
Liquide	monomère stabilisé de méthacrylate de méthyle (98%), N,N-diméthyl-p-toluidine (1,6%)

**Tableau 38** : Composition de la résine, données du fabricant.

4262 – Élaboration des échantillons

❖ *Réalisation*

Les échantillons ont été réalisés en respectant les données et conseils du fabricant, soit au laboratoire de prothèse, soit usinés par le fabricant, soit par nos soins. Ils mesurent  $30 \times 12 \times 3 \text{ mm}^3$ .

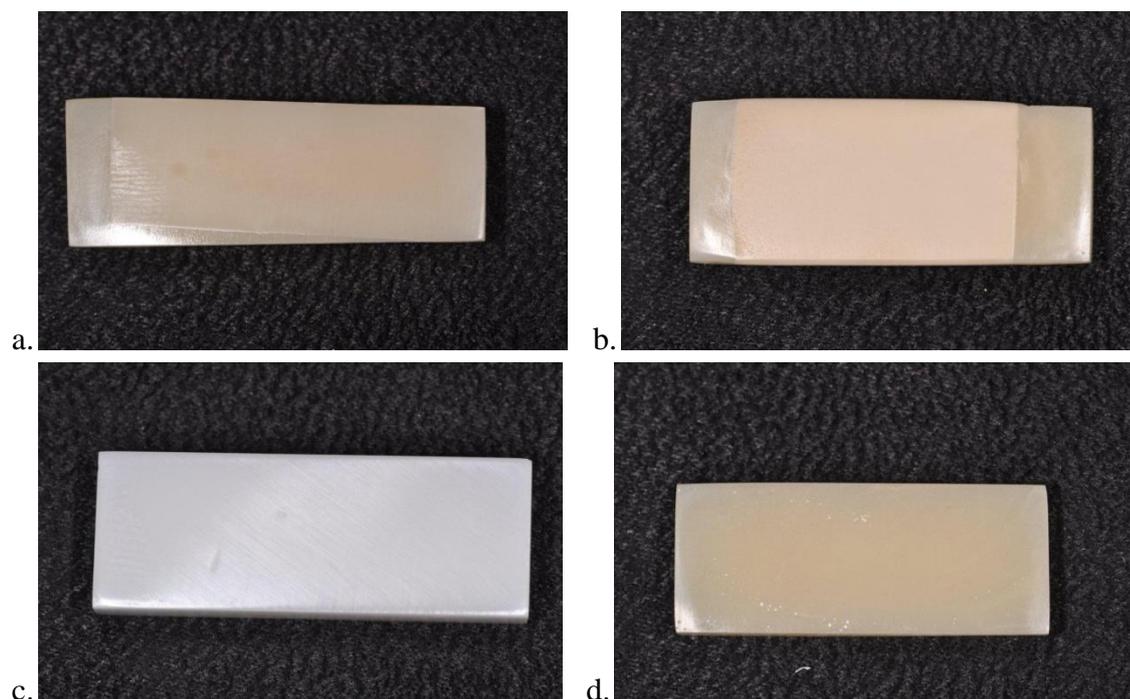
Les pièces d'IPS e.max CAD® et d'In Ceram® étant de taille inférieure, elles ont été enchâssées dans de la résine acrylique afin d'obtenir des échantillons de taille identique.

Le tableau 39 résume les modes de réalisation des échantillons.

IPS e.max CAD	blocs e.max CAD fabriqués par Ivoclar®, usinés, enchâssés dans la résine
In ceram Alumina	blocs pour CEREC® pré-frittés découpés, secondairement infiltrés par un verre au laboratoire, enchâssés dans la résine
Zircone	Diadem®, échantillons usinés industriellement par le fabricant
Résine	coulée dans un moule en silicone calibré, par nos soins

**Tableau 39** : Modalités de réalisation des échantillons.

La figure 63 présente l'aspect macroscopique des 4 échantillons avant passage au simulateur de mastication.



**Figure 63** : Photos des échantillons. IPS e-max CAD (a.), In ceram Alumina (b.), zircone (c.) et résine (d.).

### ❖ Polissage

Les deux pièces de chaque échantillon ont été polies avec du papier au carbure de silicium à granulométrie décroissante monté sur disque rotatif à 600 tours par minute, sous irrigation constante (**Fig.64**). Grades successivement utilisés : 120, 400, 800, 1200. Puis brillantage à l'aide de cupules et pâte diamantée de 1 $\mu$ m jusqu'à obtention d'un poli miroir.



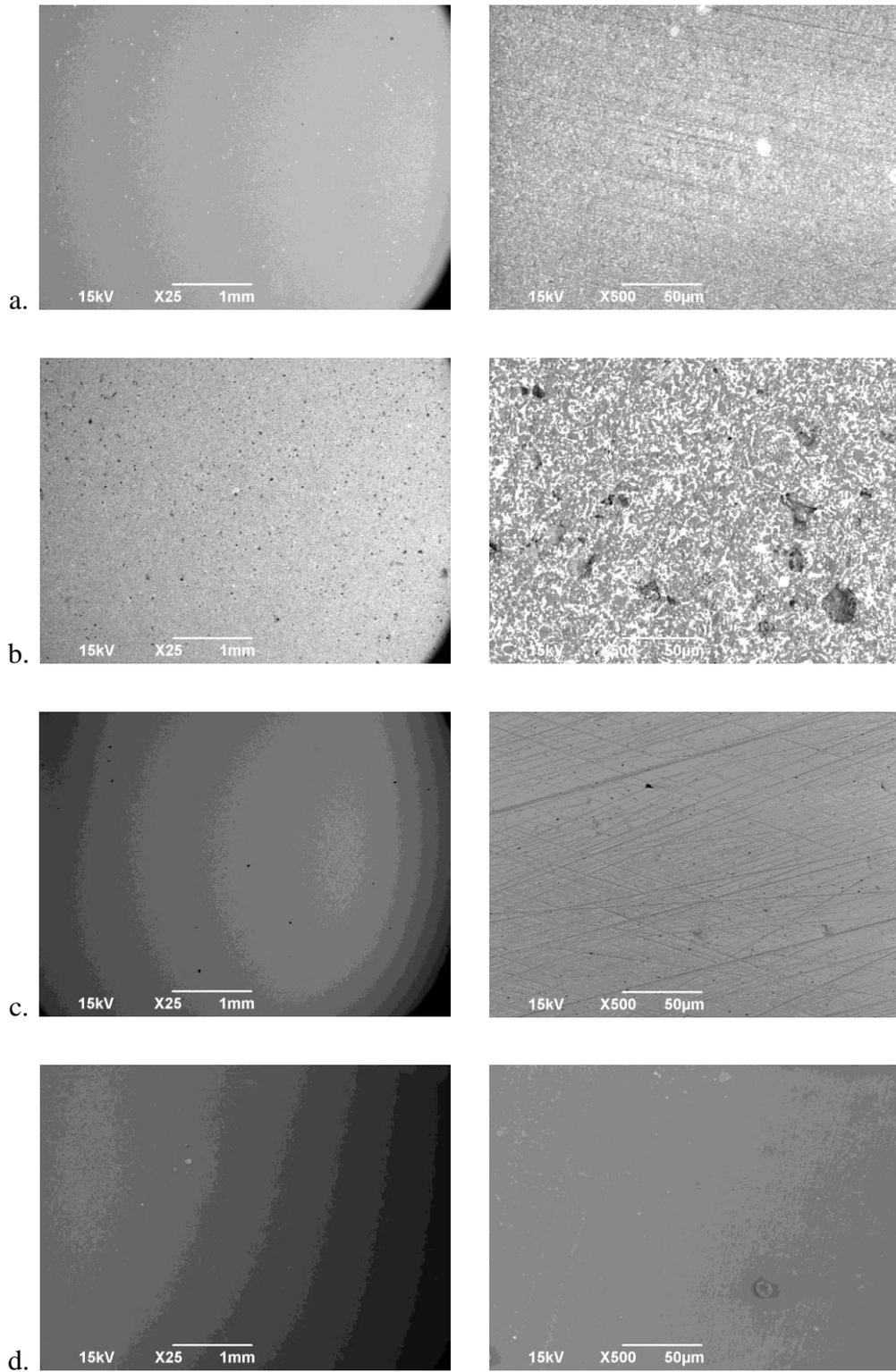
**Figure 64** : Photo du polissage des échantillons.

### ❖ Nettoyage

Les échantillons sont tous nettoyés par immersion dans un bain d'eau déminéralisée soumis aux ultrasons durant 10 minutes.

### 4263 – Étude de l'état de surface au M.E.B.

Les échantillons obtenus sont observés au microscope électronique à balayage à 15 kV. Des images aux grossissements 25X et 500X sont réalisées.



**Figure 65** : Vues au M.E.B. au grossissement 25X puis 500X des échantillons d'IPS e.max CAD (a.), d'In ceram Alumina (b.), de zircon (c.) et de résine (d.).

#### 4264 – Pesée de précision

Tous les échantillons sont pesés sur une balance de haute précision avant leur passage en simulateur d'occlusion afin d'évaluer leur perte de masse éventuelle.

	échantillon n°1	échantillon n°2
IPS e-max CAD	1,9546 g	2,1176 g
In ceram Alumina	2,5809 g	2,1063 g
Zircone	8,0467 g	8,0741 g
Résine	1,0772 g	0,8543 g

**Tableau 40** : Masse des échantillons en grammes avant le passage en simulateur d'occlusion.  
( $\Delta m = \pm 1/10000$  g)

#### 4265 – Salive artificielle

La solution retenue est la salive artificielle dite de Fusayama modifiée (**Tab.41**), sa composition est la suivante :

KCl	NaCl	CaCl <sub>2</sub> , 2H <sub>2</sub> O	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , 2H <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> S, 9H <sub>2</sub> O	urée
0,4	0,4	0,906	0,690	0,005	1

**Tableau 41** : Composition de la salive de Fusayama modifiée, en g.L<sup>-1</sup>.

Afin de minimiser les erreurs de pesée et de préparer une quantité suffisante de solution, une solution mère concentrée 10 fois est préparée de la manière suivante :

- dans une fiole jaugée d'1 litre on place :

4g de KCl, GPR Rectapur Prolabo<sup>®</sup> pureté supérieure à 99%

4g de NaCl, Ph. Eur. Prolabo<sup>®</sup> pureté supérieure à 99%

9,06g de CaCl<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O, Sigma-Aldrich<sup>®</sup> pureté supérieure à 99%

6,9g de NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 2H<sub>2</sub>O, Sigma<sup>®</sup> pureté supérieure à 99%

0,05g de Na<sub>2</sub>S, 9H<sub>2</sub>O, Sigma-Aldrich<sup>®</sup> pureté supérieure à 98%

De l'eau ultra pure est ajoutée pour obtenir 1 litre de solution concentrée 10 fois. Les composants sont pesés à l'aide d'une balance de précision au dixième de milligramme.

Un des composants : le  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , est sensible au contact de l'air ambiant et doit donc être prélevé et mélangé à la solution dans une « boîte à gants » sous air sec. En prélevant 200mL de la solution mère que l'on place dans un contenant de 2L puis en complétant avec de l'eau ultra pure, on obtient la solution aux concentrations souhaitées.

L'urée rend la solution instable dans le temps, il est donc nécessaire de l'ajouter au dernier moment. (1 g.L<sup>-1</sup>, Aldrich® pureté supérieure à 98%).

Le tableau 42 présente le dosage des éléments minéraux dans la solution ainsi préparée.

	Al	Ca	Ce	K	La	Li	Mg	Zn	Zr
	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb
blanc	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Étalon 1 ppb	1,55		0,804		0,802	0,746	-0,038	1,259	0,945
Étalon 10 ppb	7,75		7,956		7,955	7,656	6,65	10,72	9,921
Étalon 100 ppb	100,2		100,2		100,2	100,2	100,3	99,92	100

Solution salivaire	5,69	1644,7	0,001	1863	0,016	0,063	10,755	1,766	0,155
--------------------	------	--------	-------	------	-------	-------	--------	-------	-------

**Tableau 42** : Dosage moyen à l'ICP de quelques constituants de la solution salivaire artificielle (avec les valeurs d'étalonnage lorsqu'elles existaient).

## 4266 – Protocole expérimental

Cette expérimentation utilise la machine décrite précédemment. Les paramètres choisis pour la réalisation de cette étude sont les suivants :

- Le volume de salive artificielle est de 2 litres. Le bain étant maintenu à 37°C par une résistance chauffante, on observe une évaporation de solution. Cette évaporation ne concerne pas les électrolytes, il est donc nécessaire d'ajouter régulièrement de l'eau ultra pure, afin de ne pas modifier les concentrations des éléments en solution.
- Chaque échantillon subit des cycles de 240 contacts d'une seconde puis 60 secondes de pause (soit 4 min d'usure puis 1 min de pause) pendant 14 jours sous un flot continu de salive artificielle à 37°C.
- La pression appliquée à l'indenteur est de 1 bar soit 1,019716 Kg.cm<sup>2</sup>.
- Deux séries de manipulations sont réalisées :

*Une première avec un indenteur constitué d'une bille de zircone HIP d'un diamètre de 6 mm.*

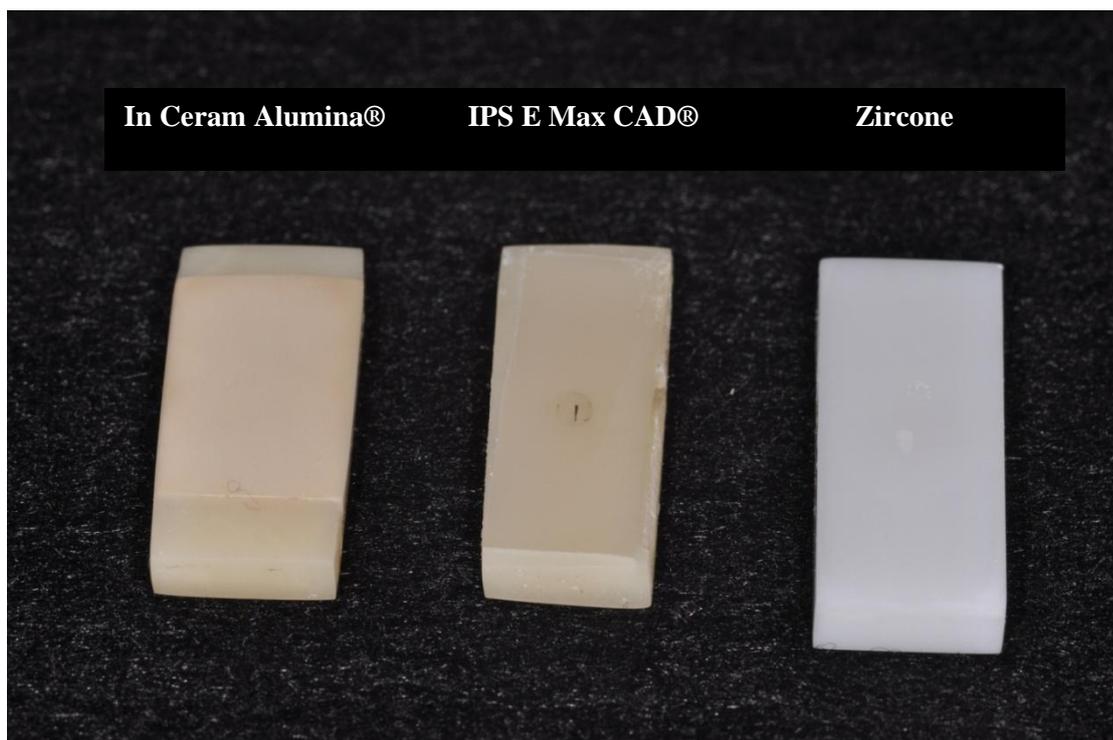
*Une seconde avec un indenteur élaboré par nos soins à partir de cuspides palatines de prémolaires maxillaires naturelles, adaptées sur un écrou en acier inox identique à celui utilisé précédemment. (Fig.76)*

- L'échantillon, une fois le cycle achevé, est désolidarisé de la piste d'usure. La trace laissée par l'indenteur fait l'objet d'une observation microscopique, ainsi que l'indenteur lorsqu'il est en émail naturel.
- La solution de salive artificielle est homogénéisée, puis prélevée plusieurs fois (afin de contrôler la reproductibilité) pour être analysée au spectromètre de masse à source plasma, dans le but de quantifier les éléments éventuellement relargués.

## 427 – Résultats

### 4271 – Indenteurs en zircone

Les échantillons de céramique subissent 14 jours de simulateur d'occlusion. La figure 66 présente leur aspect macroscopique.



**Figure 66** : Aspect des échantillons après action mécanique durant 14 jours (indenteur zircone).

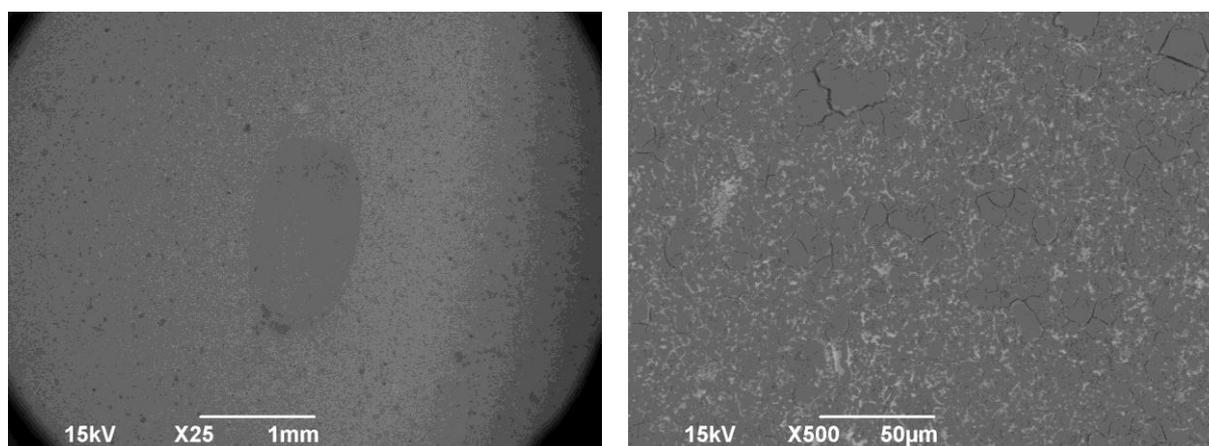
On note des usures nettes de profondeur variable bien centrées sur chaque échantillon. L'IPS e.max CAD présente au fond de la trace un dépôt noir visible à l'œil nu.

### ❖ Étude de surface au MEB

L'analyse au M.E.B. des échantillons après action salivaire de 14 jours est présentée figures 67 à 70. Afin de limiter le nombre de vues, seuls les enregistrements en mode SE des échantillons sont présentés afin de permettre une analyse topographique. Les vues au grossissement 25 et 500 sont exposées successivement.

L'indenteur étant une sphère, la profondeur de l'empreinte est égale à la moitié de la largeur de la trace à la surface de l'échantillon. Cela permet d'estimer la profondeur de l'empreinte, donc l'usure de la pièce de manière très simple.

#### • In Ceram Alumina

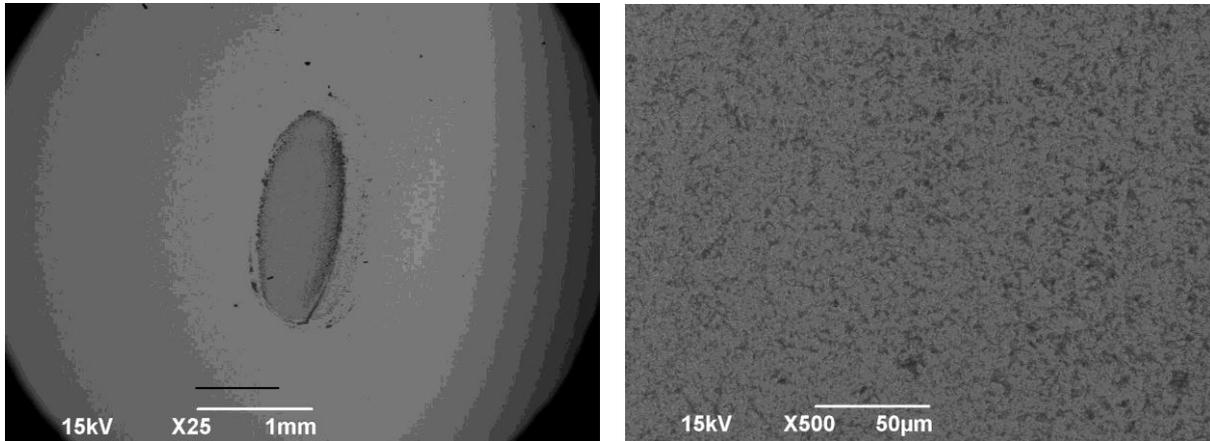


**Figure 67** : Vues au MEB de l'échantillon d'In Ceram Alumina au niveau de l'empreinte réalisée, puis au fond de celle-ci à plus fort grossissement.

Sur la figure 67, une trace longue d'environ 1,5 mm et large de 0,8 mm, de forme ovale est bien visible en grossissement 25X. La profondeur de l'empreinte laissée par l'indenteur est donc de l'ordre de 0,4 mm.

En grossissement 500X, l'aspect est similaire à celui de l'échantillon intact, à l'exception de la présence de micro fractures.

- **Zircone**

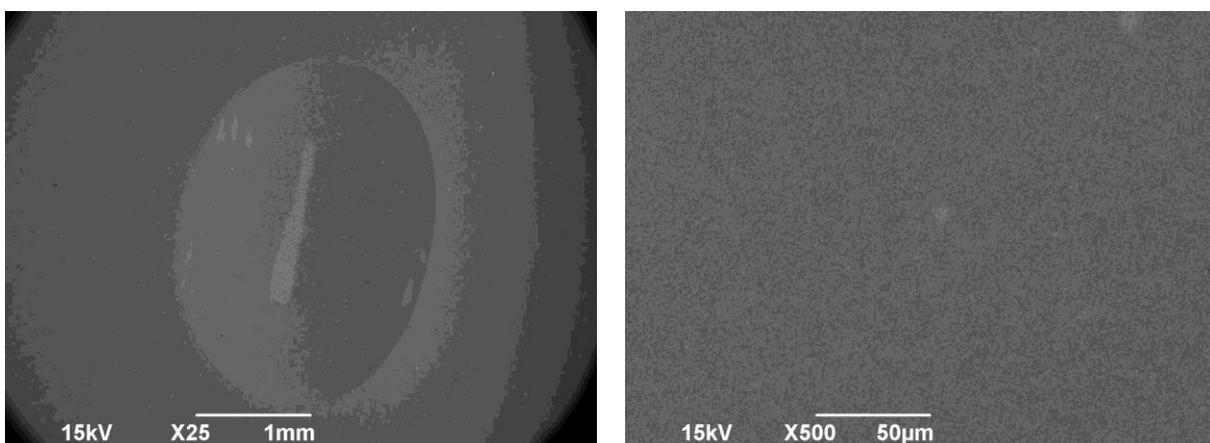


**Figure 68** : Vues au MEB de l'échantillon de zircone au niveau de l'empreinte réalisée, puis au fond de celle-ci à plus fort grossissement.

Sur la figure 68, Une trace de longueur similaire (1,8 mm), mais moins large (0.6 mm) est bien visible au grossissement 25X. La profondeur de l'empreinte laissée par l'indenteur est donc de l'ordre de 0,3 mm.

Au grossissement 500X, une structure polyphasée semble visible, sans rayure visible comme sur l'échantillon intact.

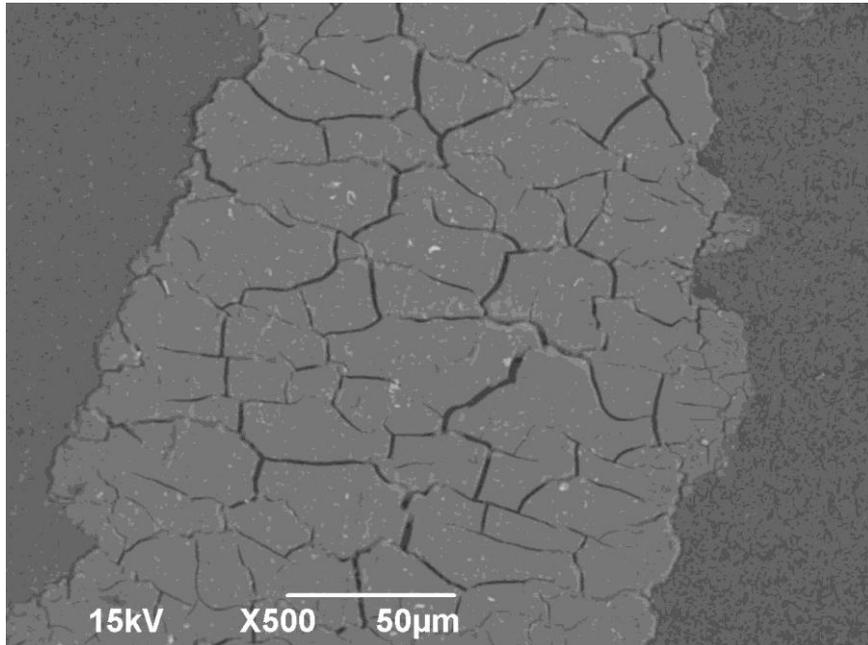
- **IPS e.max CAD**



**Figure 69** : Vues au MEB de l'échantillon d'IPS e.max CAD au niveau de l'empreinte réalisée, puis au fond de celle-ci à plus fort grossissement.

Sur la figure 69, une empreinte très régulière, plus profonde et étendue ( $3 \times 2 \text{ mm}^2$ ) est présente avec un dépôt rectiligne au fond. La profondeur de l'empreinte laissée par l'indenteur est donc de l'ordre de 1 mm.

En grossissement 500X, une structure très homogène et similaire à l'échantillon intact est visible.



**Figure 70** : Vue au MEB à fort grossissement du dépôt visible au fond de la trace réalisée par l'indenteur. (Échantillon IPS e.max CAD)

Une vue à fort grossissement de la trace (**Fig.70**) confirme la nature de dépôt de cette marque.

Afin de déterminer la composition de ce dépôt, une analyse de la composition de surface est effectuée à l'aide d'une microsonde. Les résultats sont présentés dans les tableaux et les graphiques suivants (**Tab.43 et Fig.71**).

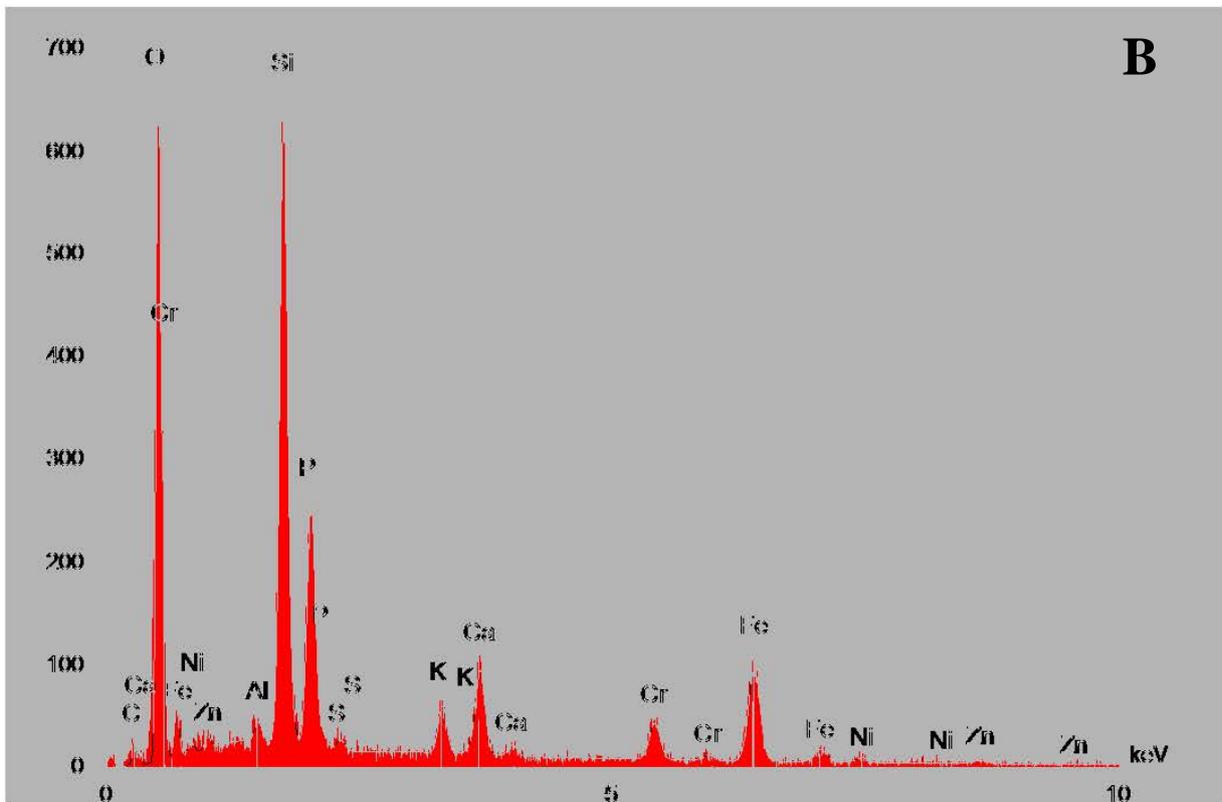
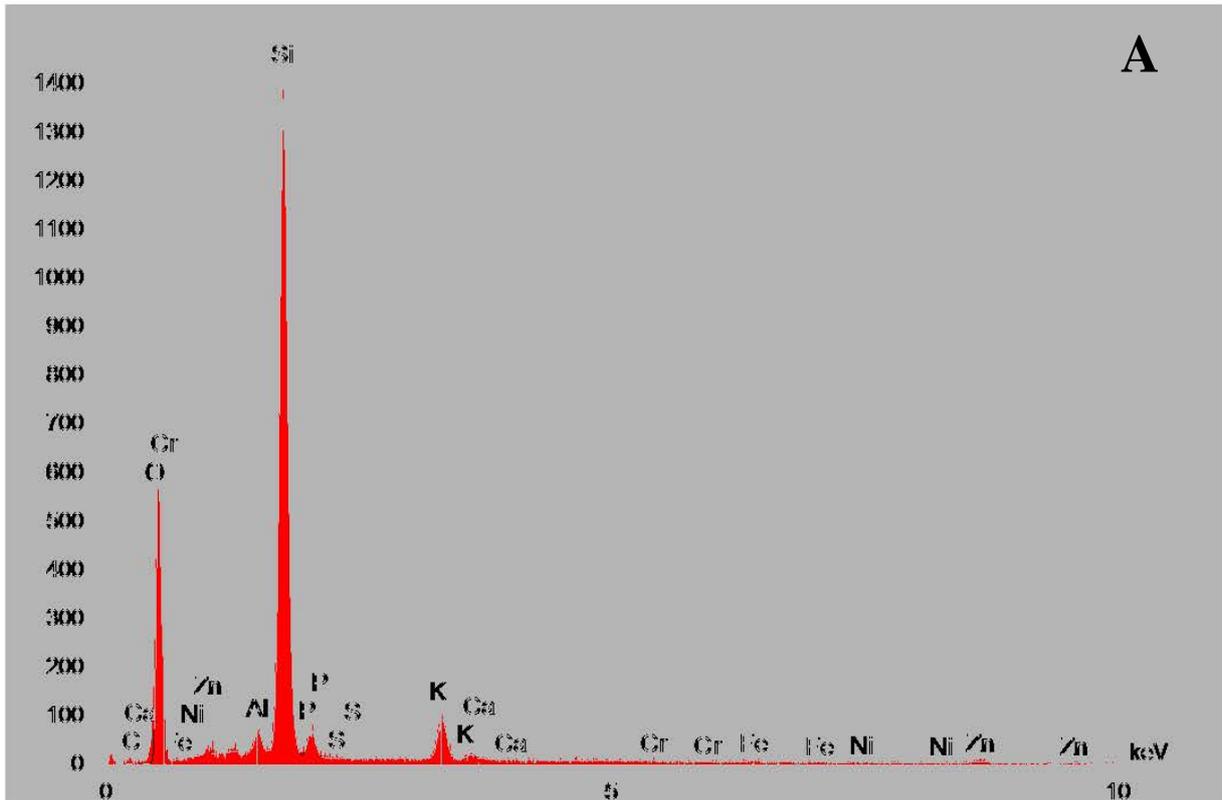
A

Elt	Int	Erreur	K	Kr	P%	A%	ZAF	Pk/Bg	Class	LConf	HConf
<b>C</b>	2.3	5.8538	0.0102	0.0047	4.03	6.37	0.1172	5.76	A	3.34	4.73
<b>O</b>	212.1	5.8538	0.4057	0.1879	58.91	69.85	0.3190	92.13	A	57.87	59.95
<b>Al</b>	20.4	0.8990	0.0110	0.0051	0.82	0.58	0.6188	3.39	B	0.77	0.87
<b>Si</b>	861.4	0.8990	0.4708	0.2181	29.70	20.06	0.7344	50.78	A	29.44	29.96
<b>P</b>	39.1	0.8990	0.0236	0.0109	1.97	1.20	0.5566	6.36	A	1.88	2.05
<b>S</b>	1.7	0.8990	0.0011	0.0005	0.08	0.05	0.6548	2.17	B	0.06	0.10
<b>K</b>	59.0	0.4347	0.0486	0.0225	2.81	1.36	0.8018	8.39	A	2.71	2.90
<b>Ca</b>	1.4	0.4347	0.0012	0.0006	0.07	0.03	0.8379	2.54	B	0.05	0.08
<b>Cr</b>	1.5	0.3565	0.0020	0.0009	0.11	0.04	0.8138	2.21	B	0.09	0.14
<b>Fe</b>	2.2	0.3565	0.0037	0.0017	0.21	0.07	0.8193	2.34	B	0.17	0.25
<b>Ni</b>	2.2	0.3565	0.0051	0.0024	0.29	0.09	0.8321	2.31	B	0.24	0.34
<b>Zn</b>	5.1	0.3565	0.0171	0.0079	1.01	0.29	0.7818	2.89	B	0.89	1.13

B

Elt	Int	Erreur	K	Kr	P%	A%	ZAF	Pk/Bg	Class	LConf	HConf
<b>C</b>	6.5	9.2222	0.0266	0.0121	7.64	12.07	0.1580	6.78	A	6.86	8.41
<b>O</b>	243.6	9.2222	0.4247	0.1925	58.85	69.78	0.3271	89.53	A	57.87	59.82
<b>Al</b>	9.0	1.0192	0.0044	0.0020	0.36	0.25	0.5555	2.54	B	0.33	0.39
<b>Si</b>	386.7	1.0192	0.1927	0.0873	12.66	8.55	0.6898	23.70	A	12.50	12.83
<b>P</b>	163.7	1.0192	0.0902	0.0409	6.29	3.85	0.6498	14.71	A	6.17	6.42
<b>S</b>	8.4	1.0192	0.0051	0.0023	0.32	0.19	0.7081	2.69	B	0.30	0.35
<b>K</b>	32.9	0.6703	0.0247	0.0112	1.34	0.65	0.8381	5.24	A	1.28	1.40
<b>Ca</b>	62.2	0.6703	0.0506	0.0229	2.62	1.24	0.8740	8.42	A	2.54	2.71
<b>Cr</b>	31.1	0.5360	0.0373	0.0169	2.00	0.73	0.8448	6.29	A	1.91	2.09
<b>Fe</b>	85.8	0.5360	0.1341	0.0608	7.38	2.51	0.8232	16.01	A	7.18	7.59
<b>Ni</b>	4.5	0.5360	0.0096	0.0044	0.53	0.17	0.8241	2.88	B	0.47	0.59
<b>Zn</b>	0.0	0.0000	0.0000	0.0000	0.00	0.00	0.0000	0.00	X	0.00	0.00

**Tableau 43** : Analyse à l'aide de la microsonde de la composition de surface de l'échantillon IPS e.max CAD (tableau de la composition) au niveau des parois de la trace (A) et au niveau du dépôt (B).



**Figure 71** : Analyse à l'aide de la microsonde de la composition de surface de l'échantillon IPS e.max CAD (spectre) au niveau des parois de la trace (A) et au niveau du dépôt (B).

L'analyse de la composition de surface sur les parois confirme la composition de l'échantillon fournie par le fabricant (**Fig. 71**).

Le dépôt présente les composants de la céramique (silicium, oxygène, potassium) ainsi que des ions métalliques (Chrome, Fer) et des ions Calcium. (**Fig.71**)

❖ *Étude en spectrométrie de masse après 14 jours*

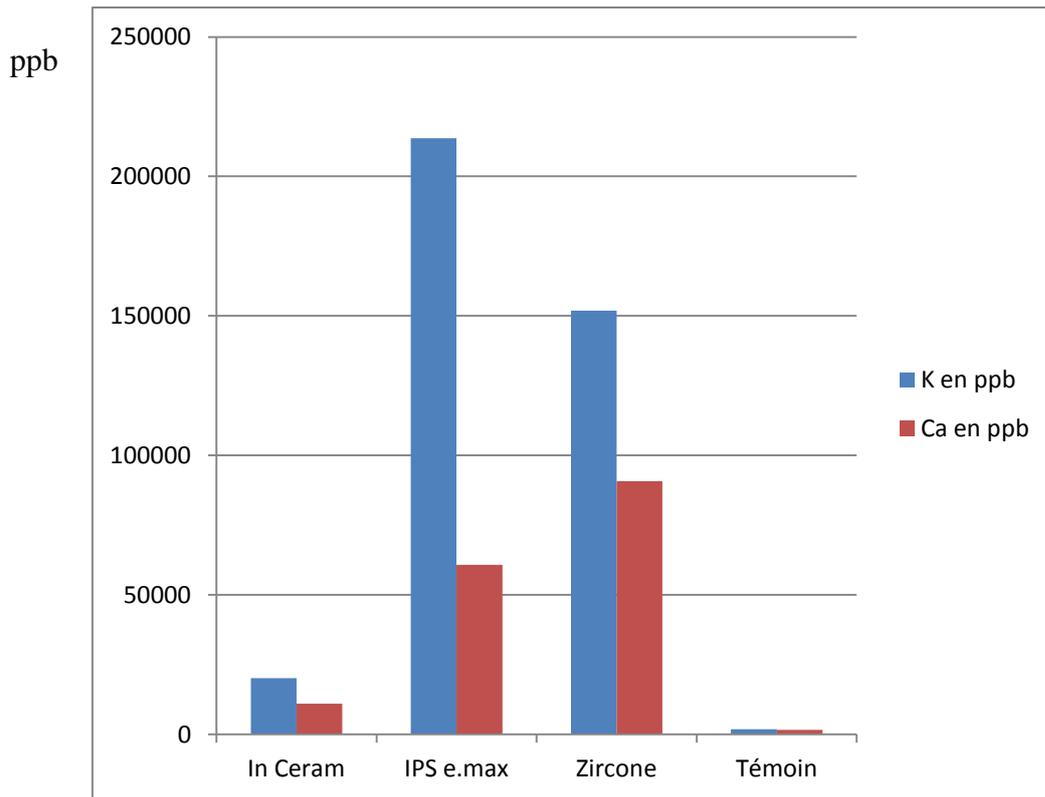
Chaque échantillon liquide est prélevé puis analysé deux fois.

L'ensemble des résultats moyens est synthétisé dans le tableau 44 :

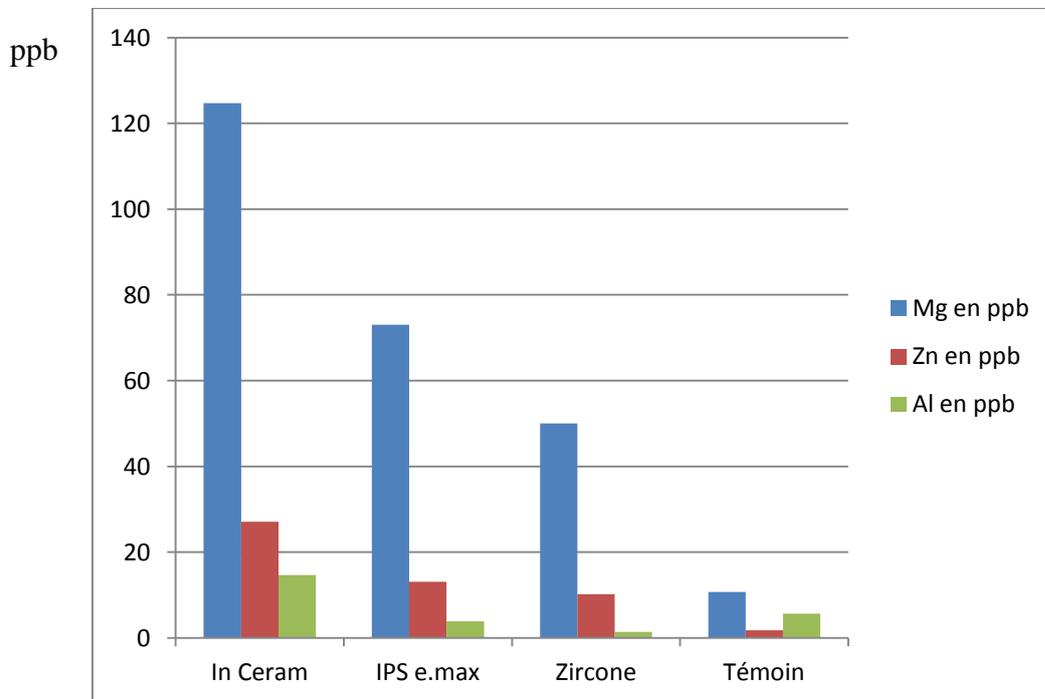
	Al	Ca	Ce	K	La	Li	Mg	Zn	Zr
	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb
In Ceram	14,65	11030	<0,1	20140	<0,5	7,73	124,7	27,1	0.005
IPS e.max	3,855	60775	<0,1	213650	<0,5	98,73	73,025	13,12	0.013
Zircone	1,43	90720	<0,1	151885	<0,5	8,72	50	10,2	0.008
Témoin	5,69	1644,7	0,001	1863	0,016	0,063	10,755	1,766	0,155

**Tableau 44** : Analyse à l'ICP de la composition de la solution après action mécanique (indenteur zircone) et température de 37°C durant 14 jours.

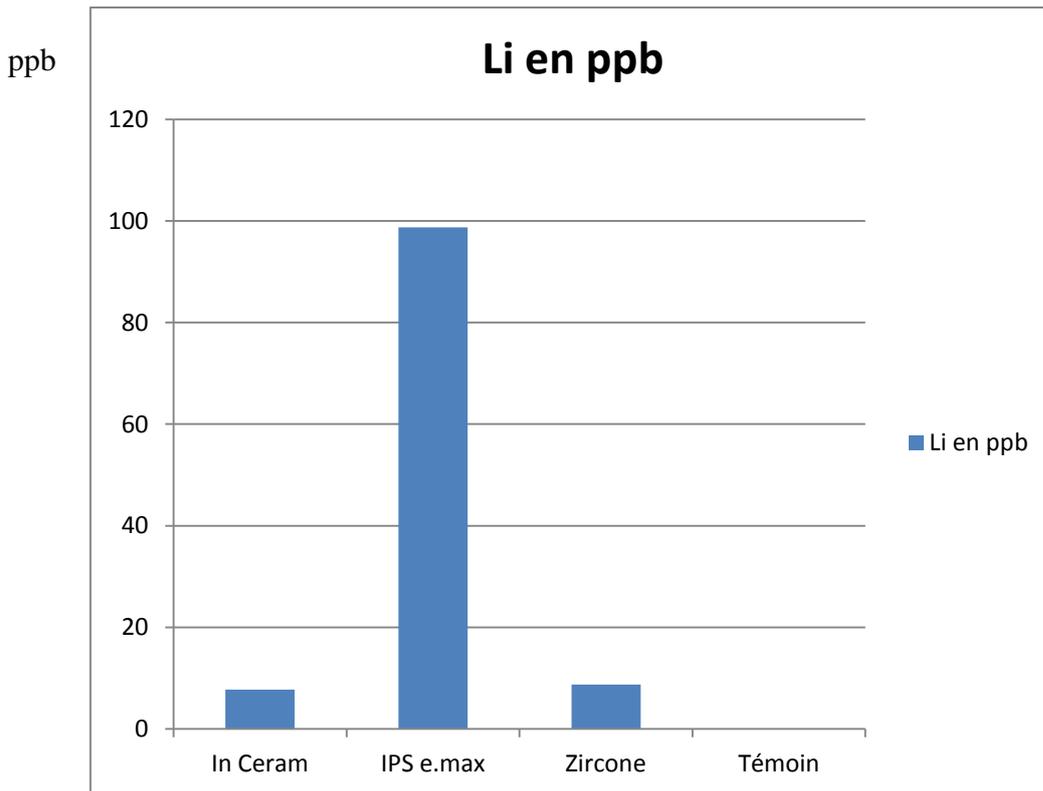
Les figures 72 à 74 présentent ces résultats sous forme de graphique en deux parties (échelles très disparates).



**Figure 72** : Relargage des céramiques après 14 jours. (Ions  $K^+$  et  $Ca^{2+}$ )



**Figure 73** : Relargage des céramiques après 14 jours. (Ions  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Al^{3+}$ )



**Figure 74** : Relargage des céramiques après 14 jours. (Ions  $\text{Li}^+$ )

- La solution ayant irrigué l'échantillon In Ceram Alumina présente un taux d'ions potassium augmenté. De même, les concentrations d'ions calcium ont augmenté très fortement, Dans une moindre mesure, l'aluminium, le magnésium et le zinc ont vu leurs valeurs accrues.
- La solution de l'échantillon IPS e.max CAD présente une concentration élevée en ions calcium, potassium, modérée mais réelle en ions lithium (env. 99 ppb), le magnésium et le zinc aussi ont augmenté. Les éléments retrouvés en solution correspondent à ceux entrant dans la composition de cette céramique.
- Enfin, la solution de l'échantillon zircon, contient du calcium, du potassium, du magnésium et un peu plus de zinc. Par contre, la concentration des ions zirconium reste identique.



**Figure 75** : Aspect des échantillons après action mécanique durant 14 jours (indenteur en émail naturel).

La figure 75 présente les 3 échantillons après action salivaire et mécanique de 14 jours. L'échantillon d'In Ceram Alumina présente une trace à peine visible à l'œil nu. L'échantillon de zircone ne montre aucune trace d'usure. Enfin, l'échantillon d'IPS e.max présente une trace plus diffuse.

Les indenteurs utilisés dans cette expérience sont présentés figure 76 (aspect initial avant passage en simulateur de mastication).



**Figure 76** : Aspect des indenteurs en dent naturelle : cuspide de prémolaire maxillaire maintenue dans l'écrou avec de la résine chémopolymérisable.

Après 14 jours de simulation masticatoire, les indenteurs présentent un aspect abrasé au niveau des pointes cuspidiennes et des traces de corrosion marquées sur les trois spécimens. (Fig. 77)



**Figure 77** : Aspect des mêmes indenteurs en dent naturelle après leur passage 14 jours dans la machine d'usure.

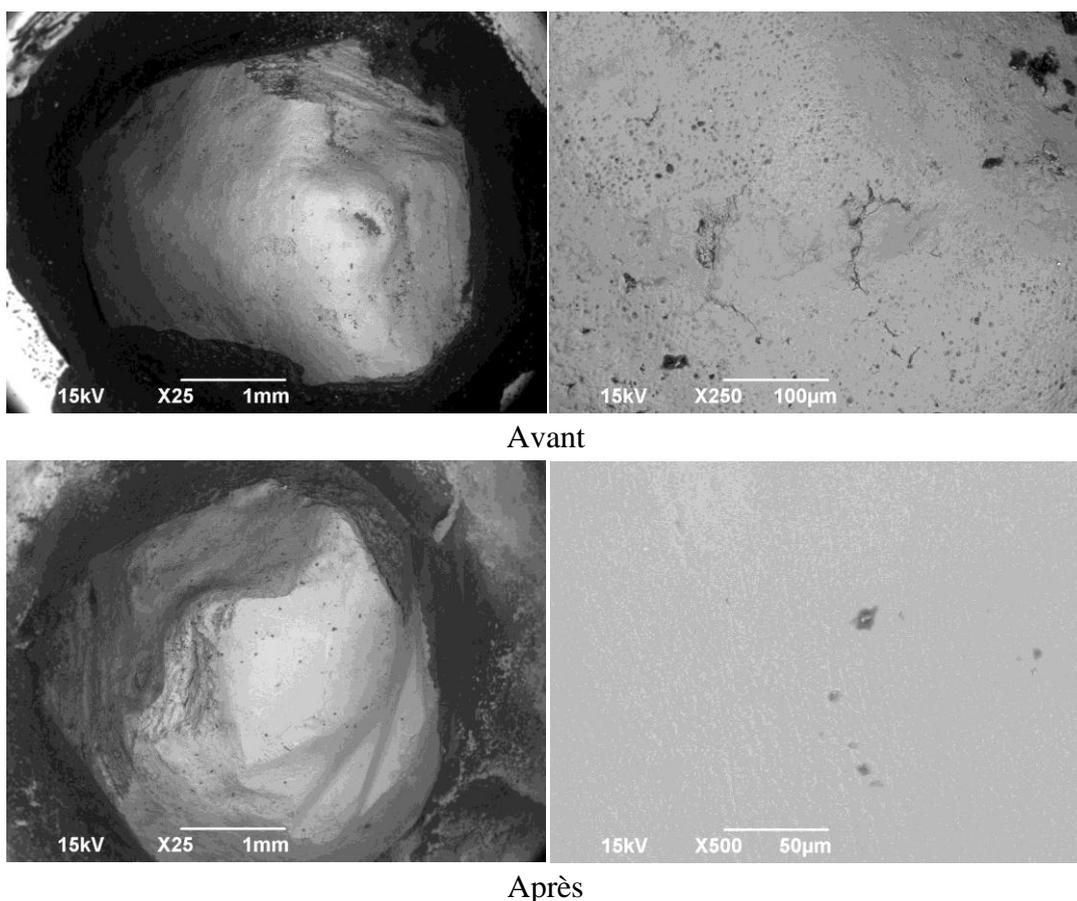
### ❖ Étude de surface au MEB

L'analyse au M.E.B. des indenteurs et des échantillons avant et après action salivaire de 14 jours est présentée respectivement figures 78 à 81 et figures 82 à 84. Afin de limiter le nombre de vues, seuls les enregistrements en mode SE des échantillons sont présentés afin de permettre une analyse topographique.

Les vues au grossissement 25 et 500 sont exposées successivement.

#### • Indenteurs

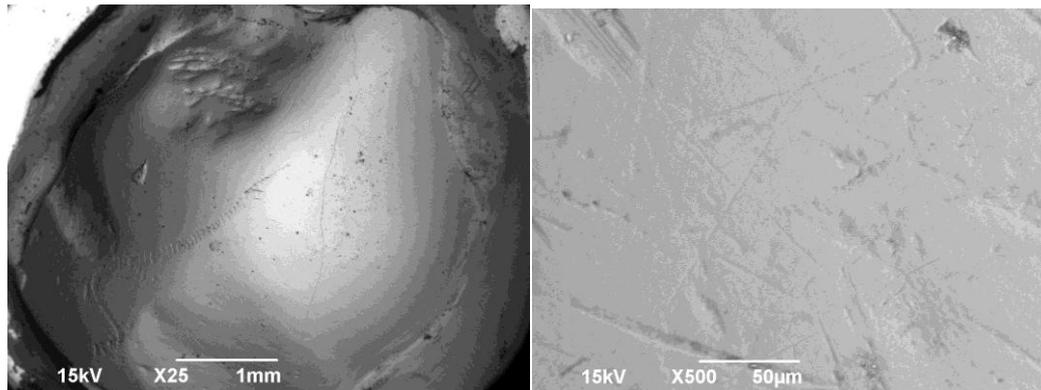
*Indenteur 1 (utilisé contre l'échantillon d'In Ceram Alumina®)*



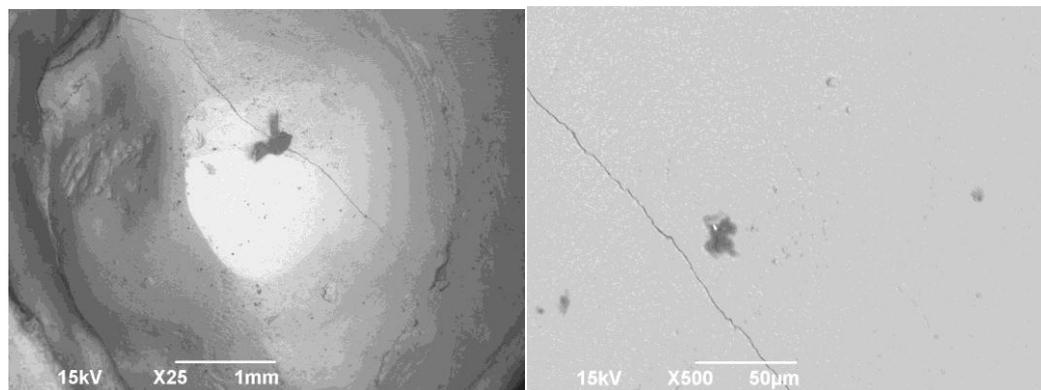
**Figure 78**: Vues au M.E.B. de l'indenteur en émail naturel avant et après simulation masticatoire 14 jours, à grossissement 25 et 500 fois. (Utilisé contre l'In Ceram Alumina)

Cet indenteur présente une surface d'usure modérée avec un état de surface poli prononcé.

*Indenteur 2 (utilisé contre l'échantillon de zircone)*



Avant

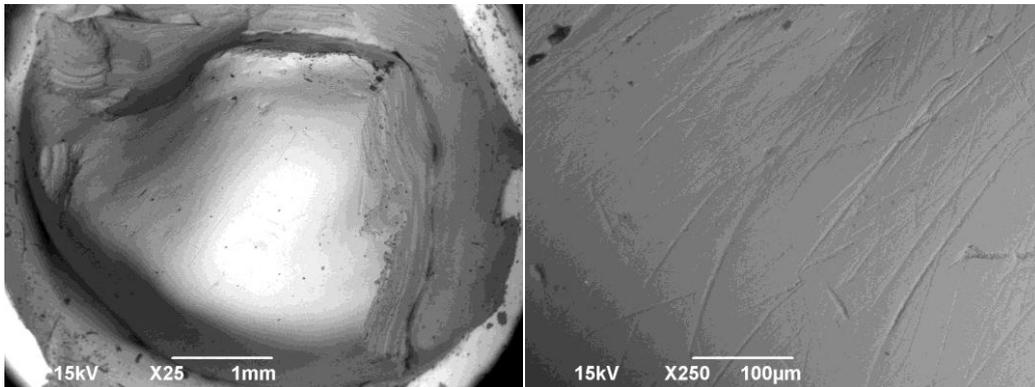


Après

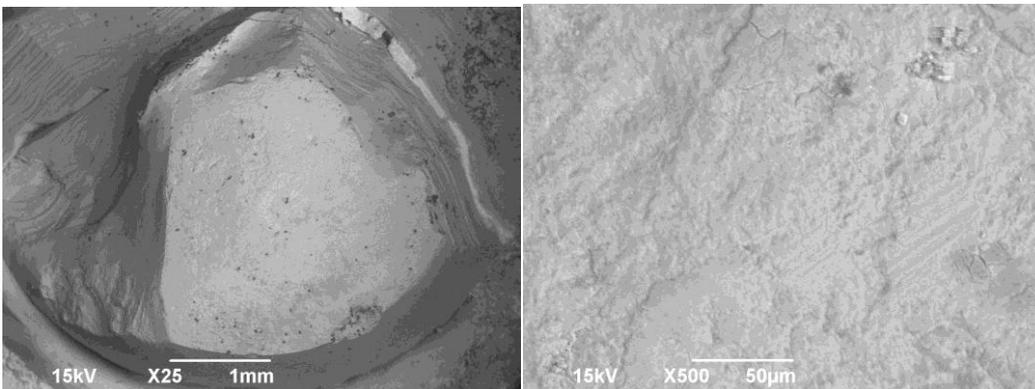
**Figure 79** : Vues au M.E.B. de l'indenteur en émail naturel avant et après simulation masticatoire 14 jours, à grossissement 25 et 500 fois. (Utilisé contre la zircone)

L'indenteur N°2 présente une usure bien visible de la cuspide et un aspect poli du plateau créé par usure.

**Indenteur 3 (utilisé contre l'échantillon d'IPS e.max CAD®)**



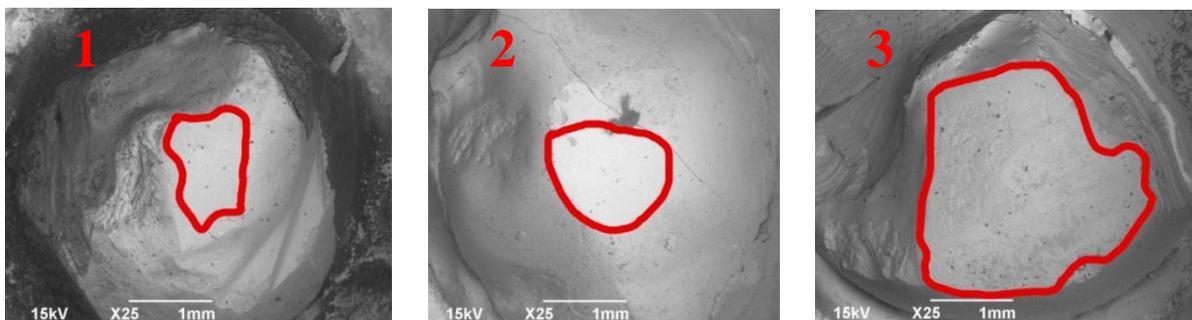
Avant



Après

**Figure 80** : Vues au M.E.B. de l'indenteur en émail naturel avant et après simulation masticatoire 14 jours, à grossissement 25 et 500 fois. (Utilisé contre l'IPS e.max CAD®)

L'indenteur N°3 montre une usure plus prononcée que les deux autres et un aspect moins lisse également.

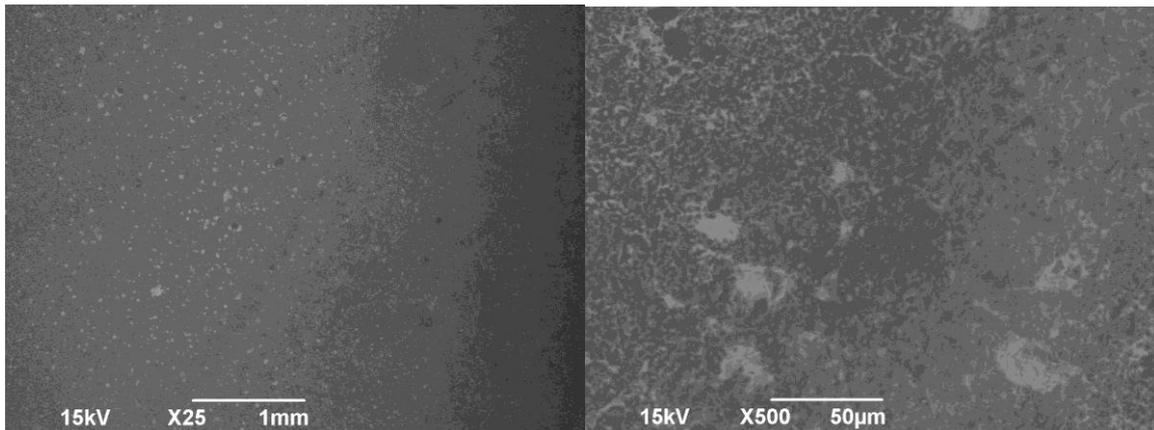


**Figure 81** : Représentations schématiques des surfaces abrasées respectivement sur les indenteurs 1, 2 et 3.

La figure 81 permet de comparer les surfaces abrasées au niveau des indenteurs naturels et d'apprécier l'usure des différentes céramiques.

- **Échantillons de céramique**

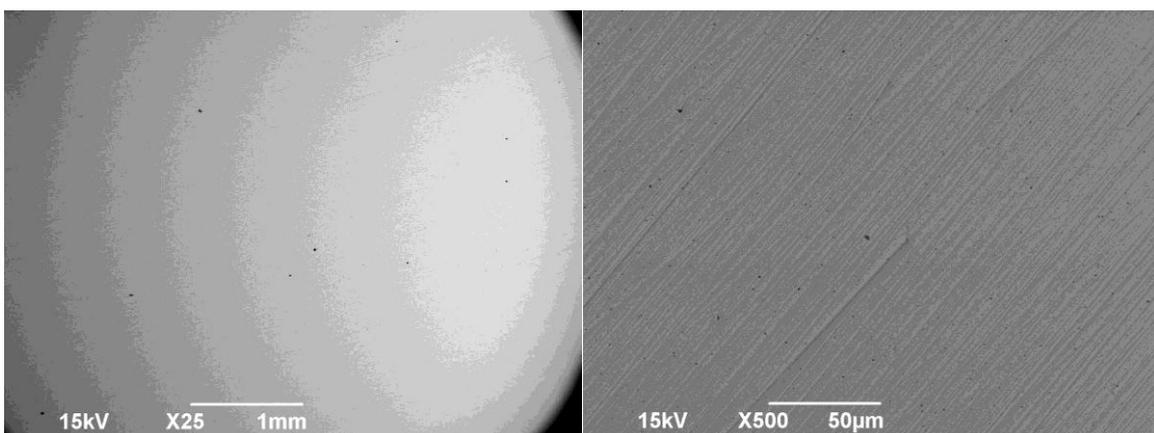
*In Ceram Alumina®*



**Figure 82** : Vues au M.E.B. de l'échantillon d'In Ceram Alumina® après simulation masticatoire 14 jours, à grossissement 25 et 500 fois.

La figure 82 montre une trace discrète en grossissement 25X tandis que le grossissement 500X présente un aspect similaire à celui de l'échantillon intact.

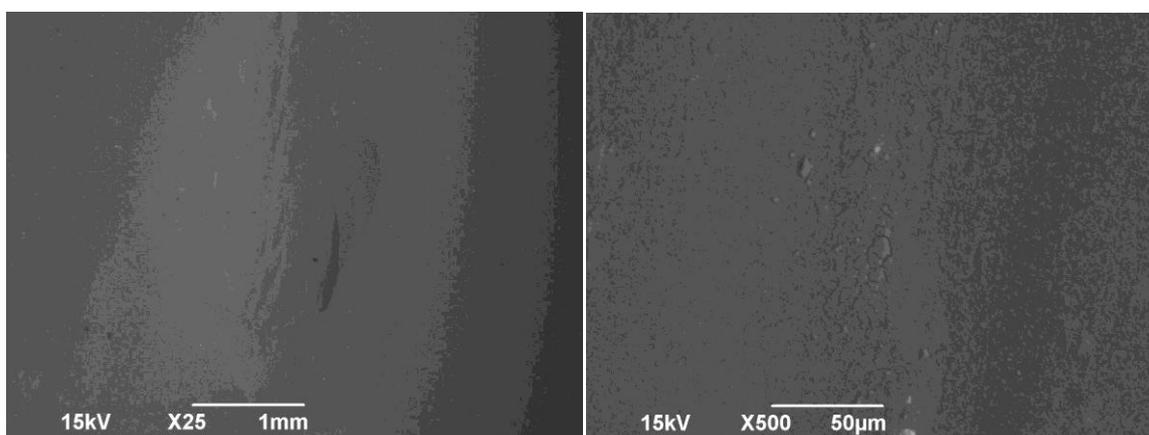
*Zircone*



**Figure 83** : Vues au M.E.B. de l'échantillon de zircone après simulation masticatoire 14 jours, à grossissement 25 et 500 fois.

L'aspect microscopique de l'échantillon zircone est similaire en tout point à l'échantillon initial. Il n'apparaît aucune modification de surface suite à l'action de l'indenteur en émail naturel.

**IPS e.max CAD®**



**Figure 84** : Vues au M.E.B. de l'échantillon d'IPS e.max CAD® après simulation masticatoire 14 jours, à grossissement 25 et 500 fois.

L'aspect microscopique de l'échantillon IPS e.max est modifié avec la présence d'une trace profonde et large, moins régulière que pour la première manipulation. L'aspect en fort grossissement est assez uniforme avec toutefois quelques défauts de surface.

*43322 – Étude en spectrométrie de masse après 14 jours*

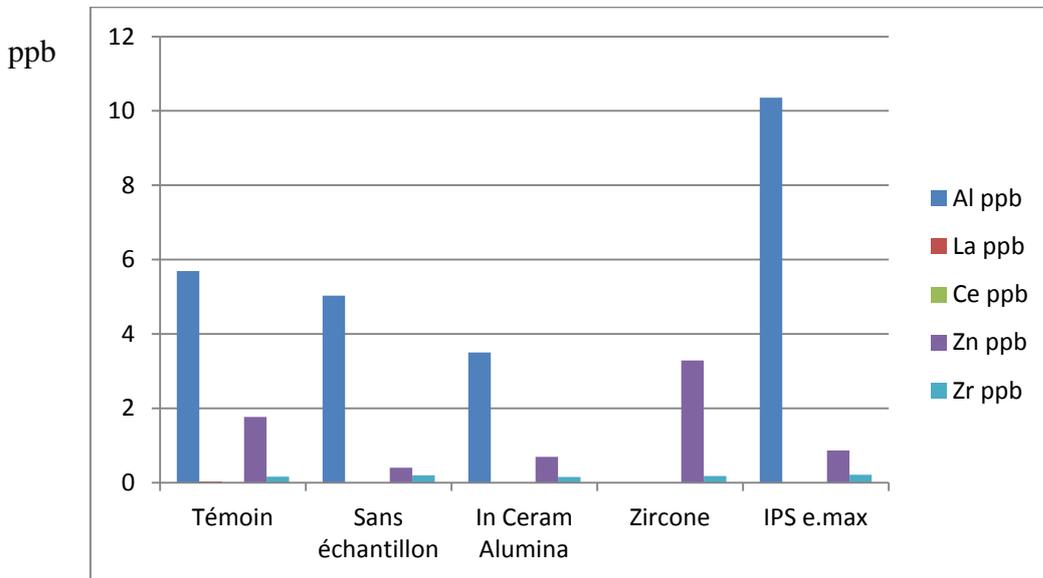
Chaque échantillon liquide est prélevé puis analysé deux fois,  
L'ensemble des résultats moyens a été synthétisé dans le tableau suivant :

	Al	Ca	Ce	K	La	Li	Mg	Zn	Zr
	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb
<i>Témoin</i>	5,69	1644,7	0,001	1863	0,016	0,063	10,755	1,766	0,155
Sans échantillon (14 jours dans la machine)	5,027	469,9	0	1727.	0	5,64	37,31	0,396	0,192
In Ceram Alumina	3,502	885,75	0	1499,5	0	1,833	20,745	0,69	0,151
Zircone	-0,222	504,8	0	1555	0	2,1075	5,299	3,289	0,18
IPS e.max	10,354	951,2	0	1546	0	78,865	35,55	0,863	0,211

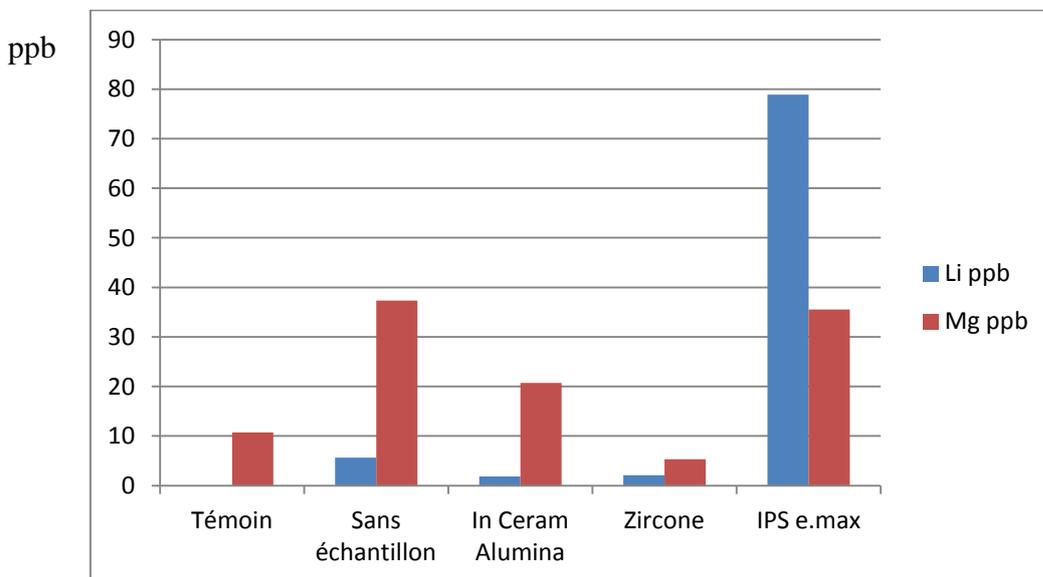
**Tableau 45** : Analyse à l'ICP de la composition de la solution après action mécanique (indenteur en émail naturel) et température de 37°C durant 14 jours.

La première colonne rappelle la composition de la solution après préparation, sans passage en machine d'usure. Une analyse de cette même solution après passage mais sans action mécanique (2<sup>o</sup> colonne du tableau), montre une diminution de la quantité d'ions calcium (de 1645 ppb à 470 ppb).

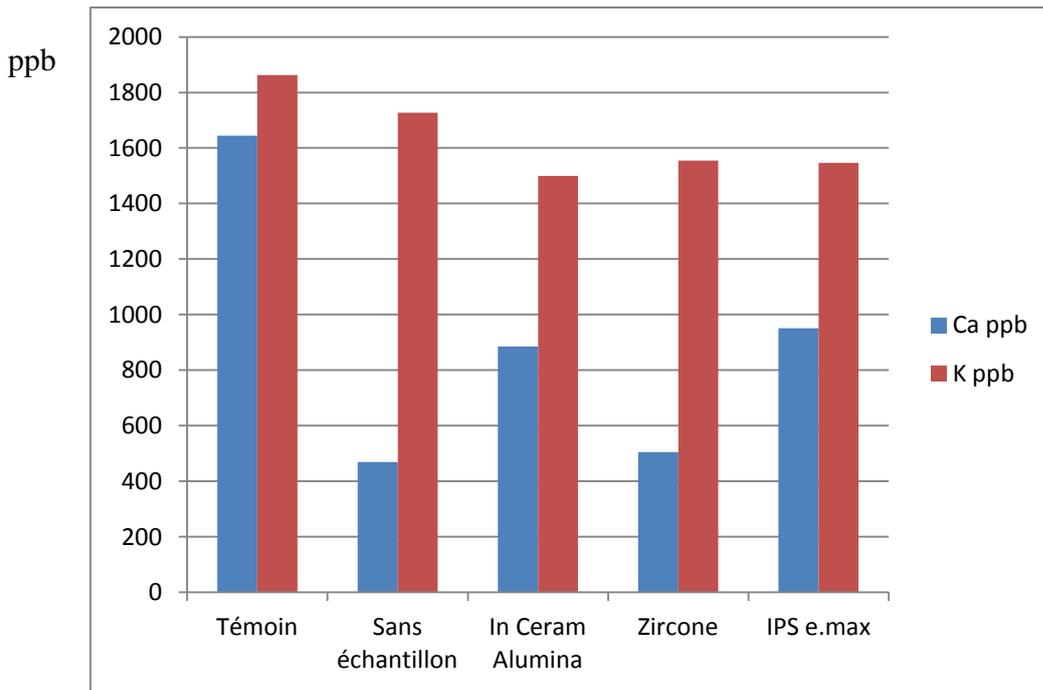
Les résultats sont affichés sous forme de graphiques (*fig. 85 à 87*) en trois parties en raison d'échelles très différentes).



**Figure 85** : Relargage des 3 céramiques après 14 jours. (Ions  $Al^{3+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Ce^{4+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Zr^{4+}$ )



**Figure 86** : Relargage des 3 céramiques après 14 jours. (Ions  $Li^{+}$  et  $Mg^{2+}$ )



**Figure 87** : Relargage des 3 céramiques après 14 jours. (Ions  $\text{Ca}^{2+}$ , et  $\text{K}^+$ )

- La solution de l'In Ceram Alumina présente une diminution des ions calcium en proportion moindre que dans l'étude précédente. Les constituants de cette céramique ne sont pas plus nombreux en solution.
- La solution de la zircon voit ses valeurs similaires aux précédentes :
  - Diminution des ions  $\text{Ca}^{2+}$  (505 ppb env.)
  - Pas d'augmentation des autres ions, et en particulier aucune libération d'ions  $\text{Zr}^{2+}$ .

Ces valeurs montrent une stabilité de cette céramique face à une dent naturelle.

- La solution d'IPS e.max CAD montre également des similitudes aux précédentes :
  - Diminution des ions  $\text{Ca}^{2+}$  (951 ppb env.)
  - Légère augmentation des ions magnésium (pas très significative)
  - Apparition d'ions lithium, inexistantes pour tous les autres échantillons (79 ppb environ).
  - Pas d'augmentation des autres ions.

	Avant	Après
IPS e-max CAD	2,1176 g	2,1152 g
In Ceram Alumina	2,5809 g	2,5847 g
Zircone	8,0741 g	8,0751 g

**Tableau 46** : Masse des échantillons avant et après 14 jours dans la machine d'usure.

Il apparaît des variations de masse très faibles (1 à 3 mg), dont deux avec un accroissement de masse (alors même qu'il y a eu usure de la pièce en céramique).

Se pose le problème de la précision des mesures ainsi que celui, sans doute, de l'hydratation des matériaux. Bien que probable pour la résine de support, elle n'est en principe pas possible pour la zircone. Or cette dernière, est unique constituant de la pièce testée et voit sa masse également augmentée.

Ces résultats montrent que le critère de masse ne permet pas de rendre compte d'une usure.

#### 428 – Discussion et perspectives

Cette étude a permis de valider le dispositif expérimental, après une phase importante de réglages.

Le simulateur d'occlusion fonctionne correctement, de manière reproductible avec un mouvement proche d'une cuspide naturelle en entrée de cycle.

Les conditions in vivo sont ainsi réellement approchées : température, solution salivaire de référence au pH adapté, action mécanique avec des phases actives et des phases de repos.

Cela ouvre la voie vers des expérimentations variées : en durée plus importante par exemple, avec des variations de pH (en acidifiant la solution de départ) et dans l'association de matériaux entre eux.

Les résultats montrent d'ores et déjà des tendances qui doivent orienter notre réflexion et nos choix cliniques.

○ Expérimentation avec indenteur en zircone

Les traces de l'indenteur en zircone dans les échantillons de céramique sont bien visibles au M.E.B., de profondeur comprise entre 0,3 et 1 mm.

➤ C'est la zircone, qui subit le moins d'usure (en accord avec sa dureté) avec un état de surface qui reste poli dans la trace (**Fig.68**) ; seuls les bords présentent un discret aspect « d'arrachement ».

Les valeurs de relargage sont les plus faibles des céramiques testées :

- Seuls les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{K}^+$  présentent une forte augmentation. (ils proviennent de la solution artificielle)
- L'usure de l'échantillon a nécessairement libéré des ions zirconium, en faible quantité, probablement précipités sous forme de particules insolubles, donc non détectables au spectrophotomètre.

➤ L'échantillon In Ceram Alumina® présente une empreinte un peu plus profonde (0,4 mm) bien nette. L'indenteur en zircone est donc un peu plus dur que cet échantillon.

A fort grossissement, on visualise des craquelures au sein de la céramique (**Fig.67**) qui font penser à une forme de corrosion sous contrainte.

Les valeurs de relargage des constituants sont faibles, mais un peu plus fortes que les autres céramiques testées :

- On note la présence d'ions  $\text{Al}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$ .
- Les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{K}^+$  augmentent également dans des proportions nettement plus faibles que la zircone et l'IPS e.max.

➤ L'échantillon IPS e.max® montre une empreinte plus profonde, d'1mm bien définie. Il présente la plus forte usure. Une trace au fond (**Fig.70**), sous forme de dépôt, probablement lié à la présence de boues au fond lors de l'action mécanique de l'indenteur, est analysée :

- Présence d'ions  $\text{O}^{2-}$  en forte proportion avec du silicium, ainsi que des ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Cr}^{3+}$ . Ces derniers sont probablement originaires de l'écrou métallique (**Fig.77**), support de l'indenteur en zircone. Le dépôt est donc un mélange de silice ( $\text{SiO}_2$ ) et d'oxydes de fer et de chrome.

Les valeurs de relargage des constituants sont faibles :

- Il y a apparition (faible) d'ions  $\text{Li}^+$  (inexistants dans les autres céramiques testées) (*Fig.67*)
- Les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{K}^+$  augmentent dans de très grandes proportions.

○ Expérimentation avec indenteur en émail naturel

Les trois céramiques testées présentent des traces d'usure moindres qu'avec l'indenteur en émail naturel.

D'ailleurs la pesée, après action salivaire de 14 jours, ne montre pas de perte de masse significative.

L'analyse au M.E.B. montre des surfaces d'usure sur les points cuspidiennes bien marquées, en particulier face à l'échantillon d'IPS e.max CAD.

Ce résultat peut paraître contradictoire par rapport à la première expérimentation où c'est l'échantillon en IPS e.max CAD qui s'usait le plus face à l'indenteur en zircone.

L'emploi de dents naturelles, qui présente une approche intéressante, pose des problèmes de reproductibilité. En effet, ces dents extraites peuvent différer dans leur dureté, leur âge, leur « vécu » dans le milieu oral. Même en envisageant de pouvoir trouver des prémolaires d'un même patient (extractions pilotes pour raison orthodontique par exemple), cela ne fait que deux prémolaires maxillaires (généralement 14 et 24) puisque les prémolaires mandibulaires présentent une morphologie différente, moins adaptée pour cette étude (cuspidés moins marqués)

Nos résultats confortent par contre l'idée que les céramiques, même parfaitement polies, usent les dents naturelles antagonistes.

En spectrophotométrie, les valeurs mesurées pour les trois céramiques montrent un relargage pratiquement nul des constituants.

Seul l'IPS e.max CAD libère des ions lithium  $\text{Li}^+$  potentiellement dangereux, mais néanmoins dans des proportions très limitées.

Pour compléter ces expérimentations, il serait intéressant d'augmenter le nombre d'échantillons afin d'obtenir des valeurs qui présentent une validité statistique. La comparaison de plusieurs alliages ou céramiques d'un même type mais de composition variable permettrait d'affiner l'analyse qualitative, en particulier les effets d'un élément précis.

L'IPS e.max est la seule céramique d'infrastructure au disilicate de lithium, mais il existe en revanche beaucoup de produits commerciaux composés de zircone.

Il faudrait comparer les différences entre zircons Y-TZP, HIP et avec des produits combinant zircon et alumine par exemple (comme l'In Ceram Zirconia®, VITA).

La durée d'action salivaire devrait idéalement être augmentée afin de vérifier la prédictibilité des valeurs à court terme sur le long terme.

Enfin des variations de pH pourraient être introduites pour simuler certaines zones confinées (embrasures, pontiques de bridge) et apprécier la différence de relargage, si elle existe.

## CONCLUSION

Les matériaux prothétiques odontologiques, en nombre important, sont en constante évolution. Les moteurs de ces changements sont économiques, esthétiques et physiques. Il n'existe pas de matériau parfait, mais des matériaux plus ou moins indiqués pour une situation clinique donnée.

Les alliages métalliques, surtout à base de chrome et de titane, font preuve d'un excellent comportement lié à leur rapide passivation dans le milieu buccal. Si le titane pose des problèmes de résistance mécanique, il devrait être systématiquement employé en prothèse implantaire, afin de conserver un monométallisme avec la pièce endo-osseuse. Les alliages précieux, à la réputation excellente, font preuve de relargage d'ions en proportion non négligeable. Ce défaut, combiné à leur coût croissant, devrait probablement inciter les cliniciens et les laboratoires à favoriser l'emploi des alliages Cobalt-Chrome, excellente alternative tant sur le plan des propriétés mécaniques que du comportement face à la corrosion. Cela est particulièrement vrai pour les prothèses combinées, qui associent cet alliage pour l'infrastructure de la PAP avec des alliages pour prothèse fixée, le plus fréquemment des alliages Nickel-Chrome, mais aussi des alliages à base or.

Cependant, la pratique clinique en odontologie prothétique s'oriente depuis plusieurs années vers la suppression des alliages métalliques. Les études cliniques longitudinales sur plusieurs années (5 à 15 ans) montrent toutes une excellente survie des restaurations céramo-céramiques. (23) Qu'elles soient partielles, comme des inlays/onlays ou des facettes (34) ou réalisées sur des préparations périphériques (33). Néanmoins, des fractures de matériau cosmétique (céramique feldspathique de recouvrement) sont fréquemment rapportées. Actuellement des études portent sur la qualité et la résistance de la liaison céramo-céramique, qui peut poser davantage de problèmes qu'en technique métallo-céramique. (25)

C'est pourquoi les industriels proposent désormais des restaurations monobloc, effectuées en un seul matériau dans la totalité de la masse d'un bloc de céramique : c'est le cas de l'IPS e.max (CAD ou PRESS) (90) pour restaurations unitaires ou plurales jusqu'à trois éléments, mais aussi de procédés entièrement en zircone semi-transparente. (Zircone Prettau™, zirkonzahn®) (46) Les risques de chipping ou décollement sont ainsi évincés.

Les formes de préparation sont également très étudiées (17) pour tenter d'optimiser les propriétés de résistance mécanique des restaurations en céramique. Une étude en cours de Fages et coll. suggère par exemple de réaliser une face occlusale plate associée à une finition cervicale à angle interne droit avec une dépouille minimale.

Le mode d'assemblage, les traitements de surface et de l'intrados prothétique, ou encore l'étude des nouvelles colles suscitent également beaucoup d'intérêt (10).

Les céramiques monobloc, initialement dédiées à la réalisation d'infrastructures recouvertes, qui se retrouvent en contact du milieu salivaire et des contraintes mécaniques de la mastication, semblent donc promises à un bel avenir. A ce titre, il est essentiel d'évaluer leur comportement dans le milieu buccal.

Même si elles présentent un remarquable comportement face à la corrosion, ces céramiques entraînent visiblement une usure des dents naturelles antagonistes. Or la biocompatibilité, comme nous l'avons définie en introduction, représente la capacité d'un matériau à fonctionner dans une application spécifique avec une réponse adéquate de l'hôte.

A ce titre, les céramiques cristallines testées, ne sont pas exemptes de tout reproche.

## BIBLIOGRAPHIE

1. AL-HITY R-R., KAPPERT H-F., VIENNOT S., DALARD F., GROSGOGEAT B.

Corrosion resistance measurements of dental alloys, are they correlated?  
Dent. Mater., 2007, 23, 679-687

2. AMEER M-A., KHAMIS E., AL-MOTLAQ M.

Electrochemical behaviour of recasting Ni-Cr and Co-Cr non-precious dental alloys  
Corros. Sci., 2004, 46, 2825-2836

3. AUBRY B., ROZENCWEIG D., BABEL L., DIRAND M.

Évaluation de la limite d'endurance et de la sensibilité à l'entaille d'alliages précieux et non précieux utilisés en prothèse dentaire fixée plurale.  
Mémoires et Études scientifiques, Revue de Métallurgie – 1988 Mai : 249-60

4. AYAD M-F., VERMILYEA S-G., ROSENSTIEL S-F.

Corrosion behaviour of as-received and previously cast high noble alloy  
J. Prosthet. Dent., 2008, 100, 1, 34-40

5. BABEL L., COLIN J., DIRAND M., ROZENCWEIG D.

Mise en évidence du frettage induit lors du refroidissement des matériaux céramo-métalliques.  
Cah. Prothèse, 1983, 44, 149-60

6. BEAUCHAT Marjorie

Comportement de la céramique dans le milieu salivaire. – 164f  
Th. Chir. Dent. : Nancy 1 : 1998 ; 31

7. BEHLOULI A.

La corrosion des alliages dentaires en milieu buccal  
Stratégie Prothétique, 2003, 3, 1, 19-27

8. BENTAHAR Z., BOURZGUI F., ZERTOUBI M., EL ADIOUI-JOUNDY S.

Dégradation électrochimique des matériaux métalliques utilisés en orthodontie  
Int. Orthod., 2005, 3, 5-17

9. BERTHOD A., RANDON J.

Chimie analytique [en ligne]  
Encyclopaedia Universalis, Paris, 2008.

10. BLATZ MB, OPPE S, CHICHE G, HOLST S, SADAN A.

Influence of cementation technique on fracture strength and leakage of alumina all-ceramic crowns after cyclic loading.  
Quintessence Int. 2008 Jan; 39(1):23-32.

11. BOLLA M., LEFORESTIER E., MULLER M., POUYSSEGUR V.

Structure des biomatériaux  
Encycl. Méd. Chir., (Elsevier, Paris), Odontologie, 23-063-A-10, 1997, 9p.

12. BOONEN G.

Mise au point d'une machine d'usure et d'action salivaire pour matériaux dentaires  
Rapport de SIR, Nancy 1, 2009, 30f.

13. BROGNIEZ V., GRIMONSTER J., HONOREZ P., GUILLAUME J., CATALAN A.,  
CONSTANLA A.

Corrosion d'une résine acrylique à usage dentaire par un peroxyde alcalin proposé pour son entretien  
Cah. Prothèse, 1989, 68, 42-48

14. BUIJS J.

Zircone : un matériau méconnu.  
Stratégie prothétique, 2003, 3, 1, 39-42

15. BUMGARDNER J-D., LUCAS L-C.

Cellular response to metallic ions released from Nickel-Chromium dental alloys  
J. Dent. Res., 1995, 74, 8, 1521-1527

16. CAI Z., VERMILYEA S-G., BRANTLEY W-A.

In vitro corrosion resistance of high-palladium dental casting alloys  
Dent. Mater., 1999, 15, 202-210

17. CHAIYABUTR Y, PHILLIPS KM, MA PS, CHITSWE K.

Comparison of load-fatigue testing of ceramic veneers with two different preparation designs.  
Int J Prosthodont. 2009 Nov-Dec; 22(6):573-5.

18. CHEYLAN J-M., ARCHIEN C.

Biocompatibilité des matériaux, alliages et céramiques dentaires  
Réal. Clin., 2005, 16, 2, 169-186

19. CISZEWSKI A., BARANIAK M., URBANEK-BRYCHCZYNSKA M.

Corrosion by galvanic coupling between amalgam and different chromium-based alloys  
Dent. Mater., 2007, 23, 1256-1261

20. CONRAD H-J., SEONG W-J., PESUN I-J.

Current ceramic materials and systems with clinical recommendations: A systematic review  
J. Prosthet. Dent., 2007, 98, 5, 289-404

21. CORSO Jr P-P., GERMAN R-M., SIMMONS Jr. H-D.

Corrosion evaluation of gold-based dental alloys  
J. Dent. Res., 1985, 64, 854-859

22. DEGRANGE M, SADOUN M, HEIM N.

Dental ceramics. 2 : The new ceramics  
J Biomater Dent. 1987 Mar;3(1):61-9

23. DELLA BONA A, KELLY JR.

The clinical success of all-ceramic restorations.  
J Am Dent Assoc. 2008 Sep; 139 Suppl:8S-13S

24. DUFFO G-S., FARINA S-B.

Corrosion behaviour of a dental alloy in some beverage drinks  
Mater. Chem. Phys., 2009, 115, 235-238

25. DURAND JC, JACQUOT B, SALEHI H, FAGES M, MARGERIT J, CUISINIER FJ.

Confocal Raman microscopic analysis of the zirconia/feldspathic ceramic interface.  
Dent Mater. 2012 Jun;28(6):661-71

26. ELSHAHAWY W., WATANABE I., KOIKE M.

Elemental ion release from four different fixed prosthodontic materials  
Dent. Mater., 2009, 25, 976-981

27. ENIAFE-EVEILLARD M.B., LODDE B., SAWICKI B., DEWITTE J-D.

Matériaux composites

Encycl. Méd. Chir., (Elsevier, Paris), Odontologie, 16-541-B-30, 2009, 12p.

28. ESCLASSAN R., ESCLASSAN-NOIRRIT E., LACOSTE-FERRE M-H.,  
GUYONNET J-J.

Prothèse adjointe partielle : occlusion, choix et montage des dents. Polymérisation des bases  
Encycl. Méd. Chir., (Elsevier, Paris), Odontologie, 23-310-F-10, 2004, 16p.

29. ESCLASSAN R., NOIRRIT E., CHAMPION J., GUYONNET J-J.

Mise en place des prothèses partielles amovibles

Encycl. Méd. Chir., (Elsevier, Paris), Odontologie, 23-310-G-10, 2000, 6p.

30. FATHI M-H., SALEHI M., SAATCHI A., MORTAZAVI V., MOOSAVI S-B.

In vitro corrosion behaviour of bioceramic, metallic, and bioceramic-metallic coated stainless  
steel dental implants

Dent. Mater., 2003, 19, 188-198

31. FERRARI J-L., SADOON M.

Classification des céramiques dentaires

Cah. prothèse, 1995, 89, 17-25

32. FERRARI J-L., SADOON M.,

Céramiques dentaires

Encycl. Méd. Chir., (Elsevier, Paris), Odontologie-stomatologie II, 23-065-G10, 1995, 9 p.

33. FRADEANI M, D'AMELIO M, REDEMAGNI M, CORRADO M.

Five-year-follow-up with Procera all-ceramic crowns

Quintessence Int. 2005 Feb; 36(2):105-13.

34. FRADEANI M, REDEMAGNI M, CORRADO M.

Porcelain laminate veneers: 6 to 12-year clinical evaluation – a retrospective study

Int J Periodontics Restorative Dent. 2005 Feb; 25(1):9-17

35. GAL J-Y., FOVET Y., ABID-YADZI M.

About a synthetic saliva for in vitro studies

Talanta, 2001, 53, 1103-1115

36. GARGOURI I., FANTONI S., MASMOUDI M.L., GHARBI R., FRIMAT P.

Allergènes en milieu de soins : étiologie, épidémiologie et manifestations cliniques  
Rev. fr. allergol. immunol. clin., 2002, 42, 172-192

37. GAZHAL M., JURGEN H., MATTHIAS K.

Wear of feldspathic ceramic, nanofilled composite resin and acrylic resin artificial teeth when  
opposed to different antagonist  
Eur. J. Oral. Sci., 2008, 116, 585-592

38. GEIS GERSTORFER J, FÄSSLER P.

Untersuchungen zum Ermüdungsverhalten der Dentalkeramiken Zirkondioxid-TZP und In-  
Ceram.  
Dtsch. Zahnärztl. Z., 1999, 54, 692-694

39. GELIN S., NIOT J.

La corrosion des alliages dentaires  
Affiche de l'IUT de chimie de Besançon, 2006

40. GERAUT C., TRIPODI D.

Dermatoses professionnelles  
Encycl. Méd. Chir., (Elsevier, Paris), Toxicologie-pathologie professionnelle, 16-533-A-10,  
2006, 30p.

41. GEURTSSEN W.

Biocompatibility of dental casting alloys  
Crit. rev. oral biol. med., 2002, 13, 1, 71-84

42. GIVAN D-A.

Precious metal in dentistry  
Dent. Clin. North Am., 2007, 51, 591-601

43. GOLDBERG M., KLEINFINGER S., GUYONNET J-J.

Les alliages dentaires  
Dossier ADF, Paris, 2004, 63 p.

44. GREGOIRE G., POPULER P., MAGNE S., GUYONNET J-J.

Biocompatibilité des matériaux utilisés en odontologie  
Encycl. Méd. Chir., (Elsevier, Paris), Odontologie, 23-063-G-15, 2008, 12p.

45. GUILHERME A-S., HENRIQUES G-E-P., ZAVANELLI R-A., MESQUITA M-F.

Surface roughness and fatigue performance of commercially pure titanium and Ti-Al-4V alloy after different polishing protocols

J. Prosthet. Dent., 2005, 93, 4, 378-385

46. GUILLAUME N.

A propos de la réalisation au laboratoire d'un bridge en zircone Prettau®

Stratégie prothétique, 2009, 9, 5, 329-35

47. GUINNEPAIN M-T., KUFFER R.

Allergie en stomatologie

Encycl. Méd. Chir., (Elsevier, Paris), Stomatologie, 22-050-M-10, 1998, 12p.

48. GUYONNET J-J., CHAMPION J., ESCLASSAN R.

Prothèse partielle adjointe

Encycl. Méd. Chir., (Elsevier, Paris), Odontologie, 23-310-A-10, 2000, 3p.

49. GUYONNET J-J., ESCLASSAN R., GREGOIRE G.

Electro galvanisme buccal

Encycl. Méd. Chir., (Elsevier, Paris), Odontologie, 23-063-D-10, 2008, 10p.

50. GUYONNET J-J., GREGOIRE G., CHAMPION S., CHAMPION J., JONJOT B.

Notions fondamentales sur le travail des métaux

Encycl. Méd. Chir., (Elsevier, Paris), Odontologie, 23-646-A-10, 1992, 15p.

51. GUYONNET J-J., GREGOIRE G., JONJOT-CHAMPION S., SADEGHI J.

Electro galvanisme buccal et sa pathologie

Encycl. Méd. Chir., (Elsevier, Paris), Odontologie, 23-063-D-10, 1993, 6p.

52. HEINTZE S-D.

How to qualify and validate wear simulation devices and methods

Dent. Mater., 2006, 22, 712-734

53. HEINTZE S-D., CAVALLERI A., FORJANIC M., ZELLWEGER G., ROUSSON V.

A comparison of three different methods for the quantification of the in vitro wear of dental materials

Dent. Mater., 2006, 22, 1051-1062

54. HEINTZE S-D., CAVALLERI A., FORJANIC M., ZELLWEGER G., ROUSSON V.

Wear of ceramic and antagonist – A systematic evaluation of influencing factors in vitro  
Dent. Mater., 2008, 24, 433-449

55. HEINTZE S-D., ZAPPINI G., ROUSSON V.

Wear of ten dental restorative materials in five wear simulators – Results of a round robin test  
Dent. Mater., 2005, 21, 304-317

56. HORASAWA N., MAREK M.

The effect of recasting on corrosion of silver-palladium alloy  
Dent. Mater., 2004, 20, 352-357

57. HUANG H-H.

Surface characterization of passive film on Ni-Cr-based dental casting alloys  
Biomaterials, 2003, 24, 1575-1582

58. JAKOVAC M., ZIVKO-BABIC J., CURKOVIC L., AURER A.

Measurement of ion evolution from dental ceramics  
J. Eur. Ceram. soc., 2006, 26, 1695-1700

59. JUNG YG., PETERSON IM., KIM DK., LAWN BR.

Lifetime-limiting strength degradation from. Contact fatigue in dental ceramics.  
J. Dent. Res., 2000, 79, 2, 722-31

60. KELLY J-R.

Dental ceramics : current thinking and trends  
Dent. Clin. North Am., 2004, 48, 513-530

61. KOSMAC T, OBLAK C, JEVNIKAR P, FUNDUK N, MARION L.

Strength and reliability of surface treated Y-TZP dental ceramics.  
Journal of Biomedical Material Research, 2000, 53, 304-13

62. KUPHASUK C., OSHIDA Y., ANDRES C-J., HOVIJITRA S-T., BARCO M-T.,  
BROWN D-T.

Electrochemical corrosion of titanium and titanium-based alloys  
J. Prosthet. Dent., 2001, 85, 2, 195-202

63. LAMBRECHTS P., DEBELS E., VAN LANDUYT K., PEUMANS M., VAN MEERBEEK B.

How to simulate wear? Overview of existing methods  
Dent. Mater., 2006, 22, 693-701

64. LAMBRECHTS P., GOOVAERTS D., BHARADWAJ D., De MUNCK J., BERGMANS L., PEUMANS M., Van MEERBEEK B.

Degradation of tooth structure and restorative materials : A review  
Wear, 2006, 261, 980-986

65. LASSERRE J-F., PHAM VAN VIET, CHEVALLIER J-M.

Restaurations céramiques du secteur antérieur : évolution et révolution dans les concepts.  
Stratégie Prothétique, 2005, 5, 4, 247-260

66. LASSILA L-V-J., VALLITTU P-K.

Effect of water and artificial saliva on the low cycle fatigue resistance of cobalt-chromium dental alloy  
J. Prosthet. Dent., 1998, 80, 6, 708-713

67. LAURENT F., GROSGOGEAT B., RECLARU L., DALARD F., LISSAC M.

Comparison of corrosion behaviour in presence of oral bacteria  
Biomaterials, 2001, 22, 2273-2282

68. LEBRAS A.

Quelle zircone pour quelle prothèse dentaire ?  
Stratégie prothétique, 2003, 3, 5, 351-362

69. LE BARS P., AMOURIQ Y., BODIC ., GLUMELLI B.

Réactions tissulaires au port des appareils de prothèse dentaire amovible partielle ou totale  
Encycl. Méd. Chir., (Elsevier, Paris), Odontologie, 23-325-P-10, 2002, 10p.

70. LIN H-Y., BOWERS B., WOLAN J-T., CAI Z., BUMGARDNER J-D

Metallurgical, surface, and corrosion analysis of Ni-Cr dental casting alloys before and after porcelain firing  
Dent. Mater., 2008, 24, 378-385

71. LOPEZ-ALIAS J-F., MARTINEZ-GOMIS J, ANGLADA J-M., PERAIRE M.

Ion release from dental casting alloys as assessed by a continuous flow system: Nutritional and toxicological implications  
Dent. Mater., 2006, 22, 832-837

72. LUTHY H., MARINELLO C-P., RECLARU L., SCHARER P.

Corrosion consideration in the brazing repair of cobalt-based partial dentures  
J. Prosthet. Dent., 1996, 75, 5, 515-524

73. MAHIAT Yves

La zircone : cette méconnue.  
Stratégie prothétique, 2004, 6, 1, 55-64

74. MANARANCHE C., HORNBERGER H.

A proposal for the classification of dental alloys according to their resistance to corrosion  
Dent. Mater., 2007, 23, 1428-1437

75. MARTIN N.

Attaque des céramiques dentaires par la salive artificielle, 34f.  
Rapport de microthèse ENSIC, Nancy 1, 1996

76. MASTICATION (UNIVERSITY OF BRISTOL)

Proceeding of a symposium on the clinical and physiological aspects of mastication held at the Medical School  
Bristol : J. Wright, 1976, 291p.

77. MATKOVIC T., SLOKAR L., MATKOVIC P.

Structure and properties of biomedical Co-Cr-Ti alloys  
J. alloys compd., 2006, 407, 294-298

78. MESSER R., LOCKWOOD P-E., WATAHA J-C., LEWIS J-B., NORRIS S.,  
BOUILLAGUET S.

In vitro cytotoxicity of traditional versus contemporary dental ceramics  
J. Prosthet. Dent., 2003, 90, 5, 452-458

79. MESSER R-L-W., LUCAS L-C.

Cytotoxicity of nickel-chromium alloys : bulk alloys compared to multiple ion salt solutions  
Dent. Mater., 2000, 16, 207-212

80. MEYER J-M.

Dégradation des biomatériaux

École polytechnique fédérale de Lausanne, Université de Genève, Cours de biomatériaux du 02.11.2007, 58p.

81. MEYER J-M., DEGRANGE M.

Alliages nickel-chrome et cobalt-chrome pour la prothèse dentaire

Encycl. Méd. Chir., (Elsevier, Paris), Odontologie, 23-065-T-10, 1992, 21p.

82. MILLEDING P., CARLEN A., WENNEBERG A., KARLSSON S.

Protein characterisation of salivary and plasma biofilms formed in vitro on non-corroded and corroded dental ceramic materials

Biomaterials, 2001, 22, 2545-2555

83. MILLEDING P., WENNERBERG A., ALAEDDIN S., KARLSSON S., SIMON E.

Surface corrosion of dental ceramics in vitro

Biomaterials, 1999, 20, 733-746

84. MILPIED-HOMSI B.

Pathologie allergique de la muqueuse buccale

Rev. fr. allergol. immunol. clin., 2004, 44, 76-78

85. MONCHANIN S., VIENNOT S., ALLARD Y., MALQUARTI G.

Réalisation au laboratoire de prothèses fixées céramo-métalliques

Encycl. Méd. Chir., (Elsevier, Paris), Odontologie, 23-380-C-10, 2008, 14p.

86. MORIN A., LOPEZ I., COEURIOT J-L., MILLET P.

Dents artificielles et prothèse amovible

Encycl. Méd. Chir., (Elsevier, Paris), Odontologie, 23-067-A-10, 2005, 12p.

87. MOULIN P., SOFFER E., DOUKHAN J-Y.

Alliages précieux en odontologie

Encycl. Méd. Chir., (Elsevier, Paris), Odontologie, 23-065-P-10, 2002, 8p.

88. NELSON S-K., WATAHA J-C., LOCKWOOD P-E.

Accelerated toxicity testing of casting alloys and reduction of intraoral release of elements

J. Prosthet. Dent., 1999, 81, 6, 715-720

89. NIZARD P., BIZOT., SEDEL L., KERBOULL L.

Biomatériaux orthopédiques

Encycl. Méd. Chir., (Elsevier, Paris), Techniques chirurgicales-orthopédie-traumatologie, 44-003, 1996, 31p.

90. NIZARD-CRESCENZO H., CRESCENZ D.

Une solution biomécanique et esthétique, HT “Haute Translucidité” avec le concept IPSe.max Press en “direct implants”. La technologie au laboratoire  
Stratégie prothétique, 2011, 11, 5, 317-23

91. OGOLNIK R., PICARD B., DENRY I.

Cahiers de biomatériaux dentaires : 1. Matériaux minéraux  
Paris, Masson, 1992, 96p.

92. OGOLNIK R., PICARD B., DENRY I.

Cahiers de biomatériaux dentaires : 2. Matériaux organiques  
Paris, Masson, 1992, 106p.

93. OSHIDA Y., SELLERS C-B., MIRZA K., FARZIN-NIA F.

Corrosion of dental metallic materials by dental treatment agents  
Materials science and engineering C, 2005, 25, 343-348

94. PERNOT S.

Banc d’usure pour matériaux dentaires  
Mémoire BTS CPI, EPINAL, 1995.

95. PERSSON-SJOGREN S., SJOGREN G.

Effects of dental materials on insulin release from isolated islets of Langerhans  
Dent. Mater., 2002, 18, 20-25

96. POUJADE JM., ZERBIB C., SERRE D.

Céramiques dentaires

Encycl. Méd. Chir., (Elsevier, Paris), Odontologie, (2004) 101–117

97. PREETHA A., BANERJEE R.

Comparison of artificial saliva substitutes.

Trends in Biomaterials and Artificial Organs, 2005, 18, 2, 178-186

98. RECLARU L., LÜTHY H., ESCHLER P-Y., BLATTER A., SUSZ C.

Corrosion behaviour of cobalt-chromium dental alloys doped with precious metal  
Biomaterials, 2005, 26, 4538-4365

99. RECLARU L., MEYER J-M.

Zonal colorimetric analysis of the corrosion resistance of dental alloys  
J. Dent., 1995, 23, 5, 301-311

100. RICARD F.

Attaque des céramiques dentaires par la salive artificielle, 45f.  
Rapport de microthèse ENSIC, Nancy 1, 1997

101. ROACH M.

Base metal alloys used for dental restorations and implants  
Dent. clin. North Am., 2007, 51, 603-627

102. ROBERT M.

Comportement des matériaux cosmétiques céramiques et composites dans le milieu salivaire :  
étude expérimentale.  
Th. Chir. Dent. Nancy-1, 2000, n° 28 : 155f

103. ROCHER P., GUYONNET J-J., GREGOIRE G.

Travail des alliages dentaires  
Encycl. Méd. Chir., (Elsevier, Paris), Odontologie, 23-360-A-10, 2004, 28p.

104. ROSENTRITT M, BEHR M, LANG R, KLEINMAYER S, HANDEL G.

Fracture strength of tooth colored posterior fixed partial denture.  
J. Dent. Res., 2001, 80, 57, (Abstr. 174)

105. ROUNTREE P, NOTHHDURF F, POSPIECH P.

In vitro investigations on the fracture strength of all-ceramic posteriori bridges of ZrO<sub>2</sub>-  
céramic.  
J. Dent. Res., 2001, 80, 57 (Abstr.173)

106. SADOUN M, DEGRANGE M.

Dental ceramics. 1 : Conventional dental ceramics  
J Biomater Dent. 1986 Jul;2(3):215-25.

107. SAINT-PIERRE F.

Prothèses dentaires à infrastructure céramique [*en ligne*]

Haute Autorité de Santé, service évaluation des actes professionnels ( 2007, 44p.). Disponible en téléchargement sur : <[http://www.has-sante.fr/portail/jcms/c\\_630241/protheses-dentaires-a-infrastructure-ceramique](http://www.has-sante.fr/portail/jcms/c_630241/protheses-dentaires-a-infrastructure-ceramique)<

108. SARKAR N-K., FUYS Jr. R-A., STANFORD J-W.

The chloride corrosion of low-gold casting alloys

J. Dent. Res., 1979, 58, 568-575

109. SCHIFF N., GROSGOGEAT B., LISSAC M., DALARD F.

Influence of fluoride content and pH on the corrosion resistance of titanium and its alloys

Biomaterials, 2002, 23, 1995-2002

110. SCHMALZ G., GARHAMMER P.

Biological interactions of dental cast alloys with oral tissues

Dent. Mater., 2002, 18, 396-406

111. SCHMALZ G., LANGER H., SCHWEIKL H.

Cytotoxicity of dental alloy extracts and corresponding metal salt solutions

J. Dent. Res., 1998, 77, 10, 1772-1778

112. SETCOS J-C., BABAEI-MAHAMANI A., Di SILVIO L., MJÖR I-A., WILSON N H-F.

The safety of nickel containing dental alloys

Dent. Mater., 2006, 22, 1163-1168

113. SJÖGREN G., SLETTEN G., DAHL J-E.

Cytotoxicity of dental alloys, metals, and ceramics assessed by Millipore filter, agar overlay, and MTT tests

J. Prosthet. Dent., 2000, 84, 2, 229-236

114. SORENSEN J.A., BERGHE H.X., EDELHOFF D.

Effect of storage media and fatigue loading on ceramic strength.

J. Dent. Res., 2000, 79, 271, (Abstr. 1017)

115. SOURDOT A.

La corrosion du titane en milieu buccal, 142f.  
Th. Chir. Dent. Nancy-1, 2007, 22-03

116. STROBER T., HENNINGER M., SCHMITTER M., PRITSCH M.,  
RAMMELSBERG P.

Three-body wear of resin denture teeth with and without nanofillers  
J. Prosthet. Dent., 2010, 103, 2, 108-117

117. SUN D., MONAGHAN P., BRANTLEY W-A., JOHNSTON W-M.

Potentiodynamic polarization study of the in vitro corrosion behaviour of 3 high palladium alloys and a gold-palladium alloy in 5 media  
J. Prosthet. Dent., 2002, 87, 1, 86-93

118. SYVERUD M., DAHL J-E., HERO H., MORISBAK E.

Corrosion and biocompatibility testing of palladium alloy castings  
Dent. Mater., 2001, 17, 7-13

119. TAKAGI H, NISHIOKA K, KAWANAMI T, OKUDA H.

The properties of a closely sinter zirconia.  
Ceramic Forum International, 1985, 62, 4 – 5, 195-198

120. TINSCHERT J, NATT G, DOOSE B, FISCHER H, MARX R.

Seitenzahnbrücken aus hochfester Strukturkeramik.  
Dtsch. Zahnärztl. Z., 1999, 54, 545-550

121. TOUMELIN-CHEMLA F.

Propriétés électrochimiques des alliages métalliques utilisés en odontologie  
Encycl. Méd. Chir., (Elsevier, Paris), Odontologie, 23-063-C-10, 1998, 7p.

122. TOUMELIN-CHEMLA F., ROUELLE F.

Contribution des méthodes électrochimiques dans l'analyse des phénomènes de corrosion  
J. new. mater. electrochem. syst., 2006, 9, 239-248

123. TUNA S-H., ÖZCICEK PEKMEZ N., KEYF F., CANLI F.

The influence of the pure metal components of four different casting alloys on the electrochemical properties of the alloys  
Dent. Mater., 2009, 25, 1096–1103

124. UNGER F., HOORNAERT A.

Alliages précieux en odontologie

Encycl. Méd. Chir., (Elsevier, Paris), Odontologie, 23-065-P-10, 1995, 17p.

125. UPADHYAY D., PANCHAL M-A., DUBEY R-S., SRIVASTAVA V-K.

Corrosion of alloys used in dentistry: a review

Materials science and engineering A, 2006, 432, 1-11

126. VIENNOT S., DALARD F., MALQUARTI G., GROSGOGEAT B.

Combination fixed and removable prostheses using a CoCr alloy: A clinical report

J. Prosthet. Dent., 2006, 96, 2, 100-103

127. VIENNOT S, LISSAC M, MALQUARTI G, DALARD F, GROSGOGEAT B.

Influence of casting procedures on the corrosion resistance of clinical dental alloys containing palladium

Acta biomaterialia, 2006, 2, 321-330

128. VIENNOT S., MALQUARTI G., ALLARD Y., PIREL C.

Différents types de bridges

Encycl. Méd. Chir., (Elsevier, Paris), Odontologie, 23-270-A-20, 2005, 34p.

129. VREVEN J., RASKIN A., SABBAGH J, VERMEERSCH G., LELOUP G.

Résines composites

Encycl. Méd. Chir., (Elsevier, Paris), Odontologie, 23-065-E-10, 2005, 21p.

130. VUILLEME MN.

Relargage d'ions métalliques : une clé d'interprétation des tests de biocompatibilité. In : Biocompatibilité, allergies et résistance à la corrosion : Bilan de 8 années de recherche.

Métalor, Neufchatel,

World Gold Council ed., Londres, 1996 : 9-16

131. WALTER A.

Comportement in vitro des céramiques dentaires dans le milieu salivaire, 127f.

Th. Chir. Dent., Nancy-1, 2008

132. WATAHA J-C.

Biocompatibility of dental casting alloys : a review

J. Prosthet. Dent., 2000, 83, 2, 223-234

133. WATAHA J-C.  
Alloys for prosthodontic restorations  
J. Prosthet. Dent., 2002, 87, 4, 351-363
134. WATAHA J-C.  
Principles of biocompatibility for dental practitioners  
J. Prosthet. Dent., 2001, 86, 2, 203-209
135. WATAHA J-C., LOCKWOOD P-E.  
Release of elements from dental casting alloys into cell-culture medium over 10 months  
Dent. Mater., 1998, 14, 158-163
136. WATAHA J-C., LOCKWOOD P-E., KHAJOTIA S-S., TURNER R.  
Effect of pH on element release from dental casting alloys  
J. Prosthet. Dent., 1998, 80, 6, 691-698
137. WATAHA J-C., MESSER R-L.  
Casting alloys  
Dent. Clin. North Am., 2004, 48, 499-512
138. WRIGHT D-C., GERMAN R-M., GALLANT R-F.  
Materials Science : copper and silver corrosion activity in crown and bridge alloys  
J. Dent. Res., 1981, 60, 809-814
139. WYLIE C-M., SHELTON R-M., FLEMING G-J.P., DAVENPORT A-J.  
Corrosion of nickel-based dental casting alloys  
Dent. Mater., 2007, 23, 714-723
140. ZERBID C., POUJADE J-M., SERRE D.  
Céramiques dentaires  
Encycl. Méd. Chir., (Elsevier, Paris), Odontologie, 23-065-G-10, 2004, 17p.
141. ZIVKO-BABIC J., LISJAK D., CURKOVIC L., JAKOVAC M.  
Estimation of chemical resistance of dental ceramics by neural network  
Dent. Mater., 2008, 24, 18-27

# ANNEXES

Annexe I. Essai de traction et grandeurs mécaniques (cours Pr. Dirand) .....	224
Annexe II. Essais de dureté d'un matériau.....	227
Annexe III. Coefficients d'expansion thermique des éléments.....	228
Annexe IV. Conception de la machine d'usure.....	229
○ Définition du cahier des charges .....	229
○ Analyse du besoin .....	229
○ Caractérisation des fonctions .....	230
○ Caractérisation des contraintes.....	230
Annexe V. Diagrammes de phase de quelques alliages. ....	233
○ Alliages précieux.....	233
○ Alliage Ni-Cr.....	238
○ Alliage Co-Cr .....	238
○ Alliage Ni-Be .....	239
○ Alliage Ti-Va.....	239
○ Alliage Ti-Zr .....	240
Annexe VI. Tableau récapitulatif des céramiques (AG. Keramik).....	241
Annexe VII. Courbes potentiel-pH (ou diagramme de Pourbaix). ....	242
○ Nickel .....	243
○ Cuivre.....	244
○ Fer.....	244
○ Cobalt .....	245
○ Chrome .....	245
○ Béryllium.....	246
Annexe VIII. Les réactions d'oxydoréduction .....	247
Annexe IX. Couplage galvanique des métaux. ....	248
Annexe X. Les phases des alliages de titane (cours Pr. Dirand).....	249

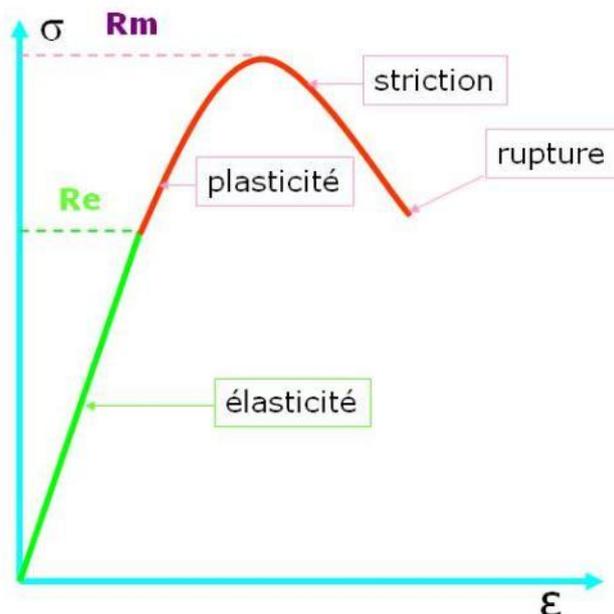
## Annexe I. Essai de traction et grandeurs mécaniques (cours Pr. Dirand)

L'éprouvette est tenue en deux points (par une pince ou un crochet), reliés à des filins. L'éprouvette est alors étirée à vitesse constante, et on relève la force de traction nécessaire en fonction de l'allongement. Ces essais permettent de tracer une courbe dite de traction à partir de laquelle les caractéristiques suivantes peuvent être déduites :

- la déformation élastique en fonction de la force appliquée d'où on peut déduire, connaissant les dimensions de l'éprouvette, le module de Young ;
- la limite d'élasticité souvent notée  $R_e$ , ou bien la limite d'élasticité à 0,2 %,  $R_{e0,2}$  ;
- la déformation plastique ;
- la résistance à la traction ou *tension de rupture* souvent notée  $R_m$ , qui est la contrainte maximale atteinte en cours d'essais. Voir Résistance à la rupture ;
- l'allongement à la rupture noté  $A$  et exprimé en % qui correspond à la déformation de la zone utile atteinte lors de la rupture ;
- la striction à la rupture notée  $Z$  et exprimée en % qui correspond à la réduction de section de la zone de localisation de la déformation (striction) lors de la rupture.

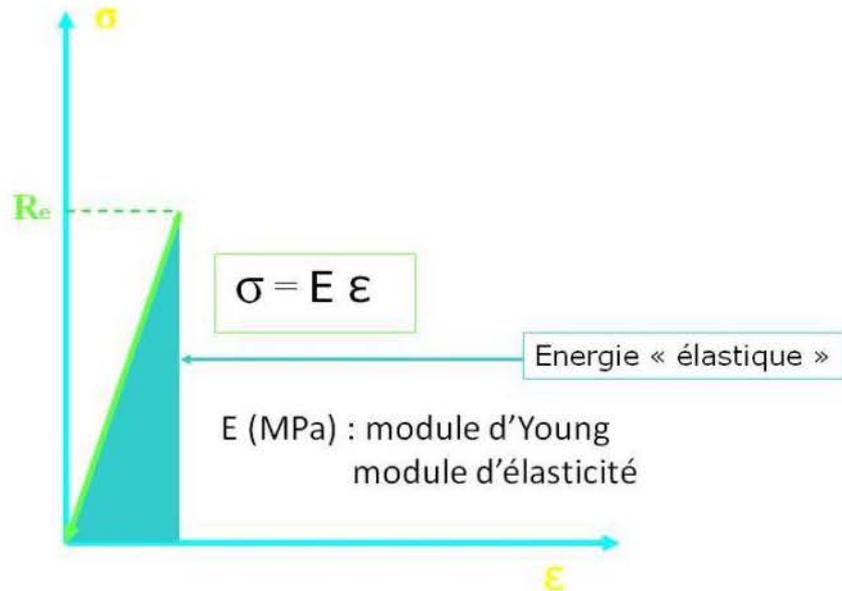
### Grandeurs Mécaniques Conventionnelles

- **Contrainte conventionnelle**  
 $\sigma = F / S_0$  unité Pa
- **Allongement relatif conventionnel**  
 $\epsilon = \Delta L / L_0$
- Eprouvette  
 $S_0$  section initiale  
 $L_0$  longueur initiale  
 $\Delta L = L - L_0$
- $R_e$  : limite d'élasticité MPa  
 $R_e = F_e / S_0$
- $R_m$  : charge de rupture MPa  
 $R_m = F_m / S_0$



## Déformations élastiques

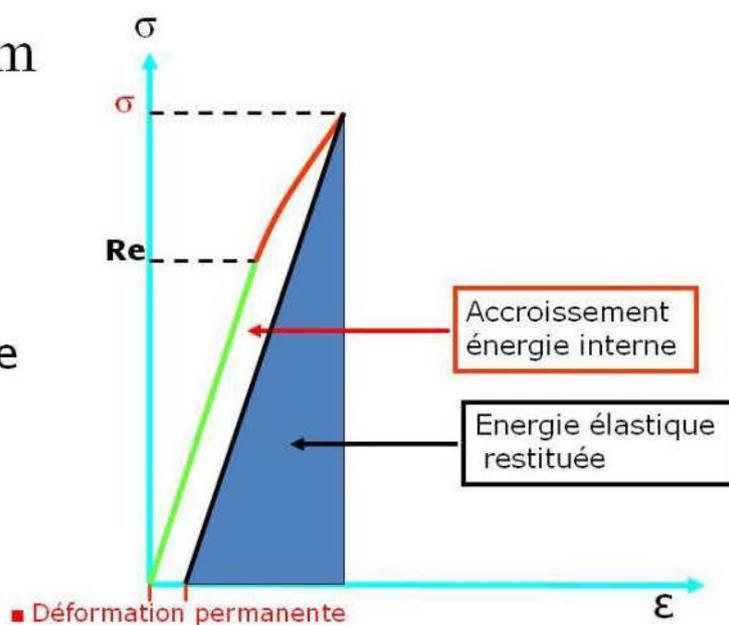
### ■ $\sigma < R_e$ - Loi de HOOKE :



## Déformations Plastiques

### • $R_e < \sigma < R_m$

- Charge
- Décharge



# Grandeurs Mécaniques

- Solidité-Résistance

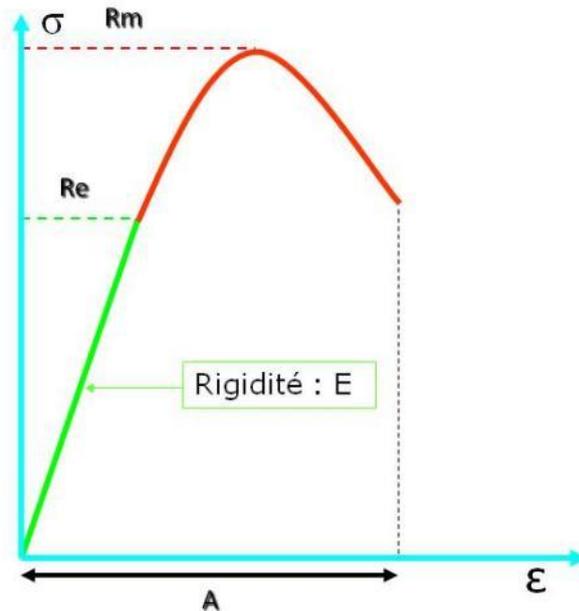
$R_e$ (MPa) Limite d'élasticité  
 $R_m$ (MPa) Charge de rupture

- Rigidité

Loi de Hooke :  $\sigma = E \cdot \epsilon$   
 $E$  (MPa) module d'élasticité

- Malléabilité

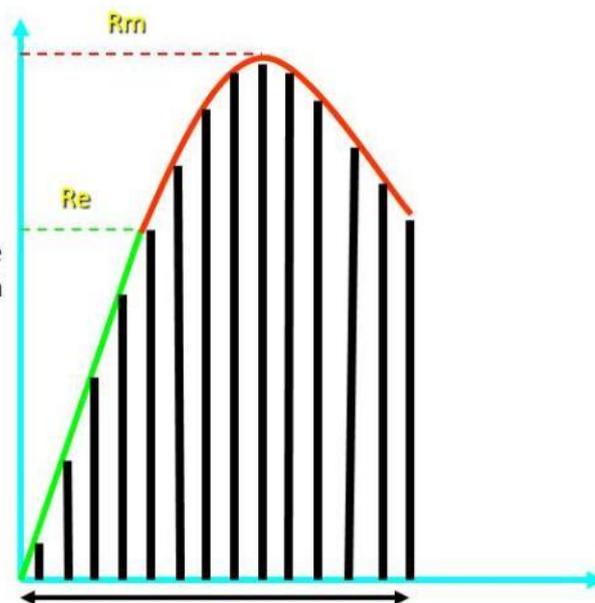
$A\% = (L_r - L_0) \cdot 100 / L_0$



# Grandeurs Mécaniques

- Tenacité

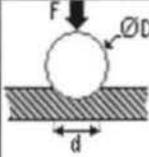
La tenacité est déterminée par l'énergie nécessaire pour rompre une éprouvette. Elle est proportionnelle à la surface de l'aire sous-tendue à la courbe de traction



## Annexe II. Essais de dureté d'un matériau.

# ESSAIS DE DURETE

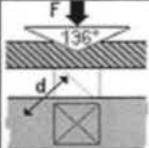
- HB = Indice de dureté Brinell :  
F Newton appliquée sur une bille.  
Maintien de la pression pendant 15 à 30 s. Mesure du diamètre d mm de l'empreinte obtenue.



$$HB = \frac{2F}{\pi D (D - \sqrt{D^2 - d^2})}$$

$$HB = \frac{\text{Force appliquée (N)}}{\text{Aire de l'empreinte (mm}^2\text{)}}$$

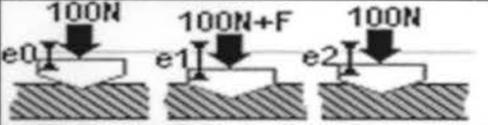
- HV = Indice de dureté Vickers  
force F appliquée sur une pyramide à base carrée en diamant.  
Maintien de la pression pendant 15 s.  
Mesurer la diagonale d mm.



$$HV = \frac{2F}{d^2 \cos(18^\circ)}$$

$$HV = \frac{\text{Force appliquée (N)}}{\text{Aire de l'empreinte (mm}^2\text{)}}$$

- HRC (ou HRB) = Indices de dureté Rockwell : force de 100 N sur un cône en diamant à 120°. Puis force de 100 N + F, avec F = 1400 N, pendant 3 à 8s. Suppression de la force F. La profondeur rémanente donne HRC.



$$HRC = (100 - (e_2 - e_0)) \times 500$$

## Annexe III. Coefficients d'expansion thermique des éléments.

Coefficients d'expansion linéaire des éléments à 25 °C ( $\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )<sup>4</sup> :

H																		He
Li 46	Be 11,3											B 23,1	C 2,49	N	O	F	Ne	
Na 71	Mg 24,8											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K 83,3	Ca 22,3	Sc 10,2	Ti 8,6	V 8,4	Cr 4,9	Mn 21,7	Fe 11,8	Co 13	Ni 13,4	Cu 16,5	Zn 30,2	Ga 18	Ge 6,1	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr 22,5	Y 10,6	Zr 5,7	Nb 7,3	Mo 4,8	Tc	Ru 6,4	Rh 8,2	Pd 11,8	Ag 18,9	Cd 30,8	In 32,1	Sn 22	Sb 11	Te	I	Xe	
Cs 97	Ba 20,6	*	Hf 5,9	Ta 6,3	W 4,5	Re 6,2	Os 5,1	Ir 6,4	Pt 8,8	Au 14,2	Hg 60,4	Tl 29,9	Pb 28,9	Bi 13,4	Po 23,5	At	Rn	
Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo	
*	La 12,1	Ce 6,3	Pr 6,7	Nd 9,6	Pm 11	Sm 12,7	Eu 35	Gd 9,4	Tb 10,3	Dy 9,9	Ho 11,2	Er 12,2	Tm 13,3	Yb 26,3	Lu 9,9			
**	Ac	Th 11	Pa	U 13,9	Np	Pu 46,7	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			

## **Annexe IV. Conception de la machine d'usure.**

### **○ Définition du cahier des charges**

Afin de mettre au point rigoureusement la machine, un **cahier des charges** a été établi.

Présentation du produit : Simulateur d'occlusion-machine d'usure

Description du besoin : recrée le contexte masticatoire

Demandeur : Dr C. Archien, Maître de Conférences à la faculté de chirurgie dentaire de NANCY

Contexte : étude de la résistance à l'usure des matériaux pour prothèses dentaires

Objectif : réaliser une machine permettant de reproduire des cycles comparables à ceux d'une indentation afin d'user des éprouvettes de matériaux dentaires dans des conditions aussi proches que possible des conditions biologiques.

Indentation : action de mise en contact des dents les unes sur les autres.

### **○ Analyse du besoin**

A qui rendra-t-il service ? : Ce produit est destiné aux laboratoires des facultés de chirurgie dentaire et aux fabricants de matériaux pour prothèses dentaires

Sur quoi agit-il ? : Cet appareil agit sur des éprouvettes par indentation.

But : Tester la résistance des matériaux en comparant les empreintes. Nous réaliserons ainsi une classification de ces matériaux en fonction de leur tenue à l'usure.

Validation du besoin :

Ce qui peut faire disparaître le besoin : La mise au point d'un test ou d'un procédé différent, imposé par une norme adoptée par tous les fabricants

Cahier des charges fonctionnel :

Fonctions de service :

User les éprouvettes : réaliser de façon cyclique un mouvement de choc puis glissement reproduisant l'indentation. Supporter et indexer les éprouvettes (une plaquette et une bille).

Reproduire de façon régulière les paramètres influant sur l'usure.

Conditions d'essais : conditions artificielles s'approchant des conditions biologiques du milieu buccal (température, composition et PH de la salive).

Ergonomie : facilité d'utilisation, d'entretien, de transport et peu de nuisances sonores.

Contraintes :

Intégration de la machine au laboratoire : respect de l'hygiène d'utilisation, compatibilité avec les sources d'énergie, peu d'encombrement.

Reproductibilité du cycle

Possibilité de varier la nature de l'indenteur, la force exercée, les propriétés salivaires, la programmation des cycles.

Sécurité de la machine

Sécurité de l'utilisateur

Pérennité du produit

- **Caractérisation des fonctions**

Fixer les éprouvettes :

Critère d 'appréciation : stabilité de l'éprouvette sur le support

Niveau : effort de serrage : 10N

Flexibilité : +/- 1N

Réaliser un mouvement relatif d'indentation :

Critère d 'appréciation : Longueur de trace

Niveau : 5mm

Flexibilité : fonction du réglage

Réaliser un effort d'indentation constant :

Critère d 'appréciation : intensité de l'effort

Niveau : 30 N (réglable)

Flexibilité : 1%

Réaliser une fréquence d'indentation :

Critère d 'appréciation : vitesse de rotation

Niveau : 90 tours/min (1,5 Hz)

Flexibilité : +/- 5 trs

Lubrifier les éprouvettes avec la salive artificielle:

Critère d'appréciation : débit

Niveau : 0,25l/min

Flexibilité : +/- 0.05 l/min

Maintenir la salive artificielle à température constante :

Critère d 'appréciation : température

Niveau : 37°C

Flexibilité : +/- 1°C

- **Caractérisation des contraintes**

Réglage du temps des essais :

Critère d 'appréciation : nombre de cycles

Niveau : de 5000 à 1 million

Flexibilité : +/-10 cycles

Respecter l'environnement :

Critère d 'appréciation : non dégradation de l'environnement

Niveau : aucune pollution

Flexibilité : aucune

S'adapter aux sources d'énergie du milieu:

Critère d'appréciation : utiliser les énergies disponibles dans le laboratoire

Niveau : air comprimé sous 6 bars - électricité 220V/50Hz

Flexibilité : aucune

Régler l'effort d'indentation :

Critère d'appréciation : effort exercé sur l'éprouvette

Niveau : 0,5 N à 150 N

Flexibilité : +/- 10%

Modifier l'amplitude du mouvement relatif des pièces :

Critère d'appréciation : variation des longueurs de trace

Niveau :  $4\text{mm} < \text{longueur} < 6\text{mm}$

Flexibilité : +/- 0,5mm

Résister au milieu environnant :

Critère d'appréciation : résistance des matériaux dans le temps

Niveau : absence de corrosion

Flexibilité : aucune

Décanner et filtrer la salive artificielle :

Critère d'appréciation : pureté de la salive artificielle

Niveau : absence de déchets lors de la lubrification.

Flexibilité : aucune

Réalisation d'un prototype

Le but principal de la machine est de reproduire, *in vitro*, au plus juste, les conditions d'utilisation des matériaux dentaires de substitution. Pour cela, il est nécessaire que le banc d'essai présente à la fois la composante d'usure mécanique, et celle de l'action salivaire. La réalisation d'un prototype permet d'étudier les modalités de matérialisation d'un processus jaillissant d'une idée, et tentant de reproduire un phénomène biologique. Le prototype de l'indenteur a fait l'objet d'une étude menée par des étudiants en BTS CPI (*conception de produits industriels*) au Lycée d'enseignement général et technique **Mendes France** d'Épinal (Vosges), sous la direction de monsieur C. Cravoisy, professeur agrégé de mécanique, et du docteur C. Archien, Maître de Conférences à la faculté d'Odontologie de Nancy.

La fabrication, suivie de l'utilisation de l'indenteur a permis de tirer les conclusions suivantes :

- Points positifs :

La chaîne cinématique du prototype (système motorisé à 4 barres) reproduit assez fidèlement le mouvement d'indentation naturelle.

La gestion électronique des paramètres d'essais est efficace.

Le concept général de reproduction du milieu buccal est fiable

- Points négatifs à améliorer :

Le système d'indentation comportant 5 pistes d'usure n'assure pas la fiabilité des résultats car il ne remplit pas les fonctions suivantes :

Guidage du porte bille (la répétitivité du mouvement d'indentation fourni par la chaîne cinématique est donc altérée)

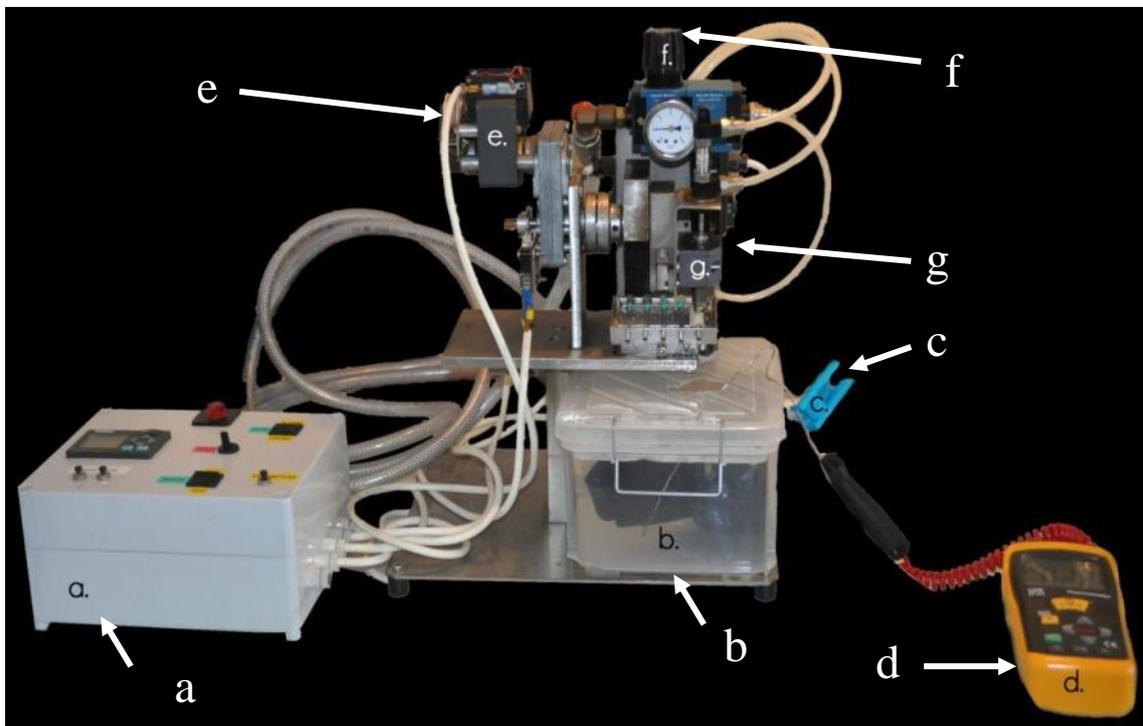
Contact sous charge constante (la pression ne se répartit pas équitablement dans les différentes chambres, donc l'effort est variable d'une piste à une autre).

Le porte éprouvette, qui sert à la lubrification des plaquettes (par le biais d'un circuit de salive artificielle) n'assure pas une répartition égale du fluide entre les pistes.

L'hygiène du système n'est pas assurée par le fait que de la limaille de fer se dépose suite au frottement du système de comptage de cycles (capteur à galet commandé par une came.)

Les matériaux choisis ne sont pas tous inertes à l'ambiance humide, de la corrosion est constatée.

La réalisation des plans définitifs prend en considération ces points négatifs et y remédie.

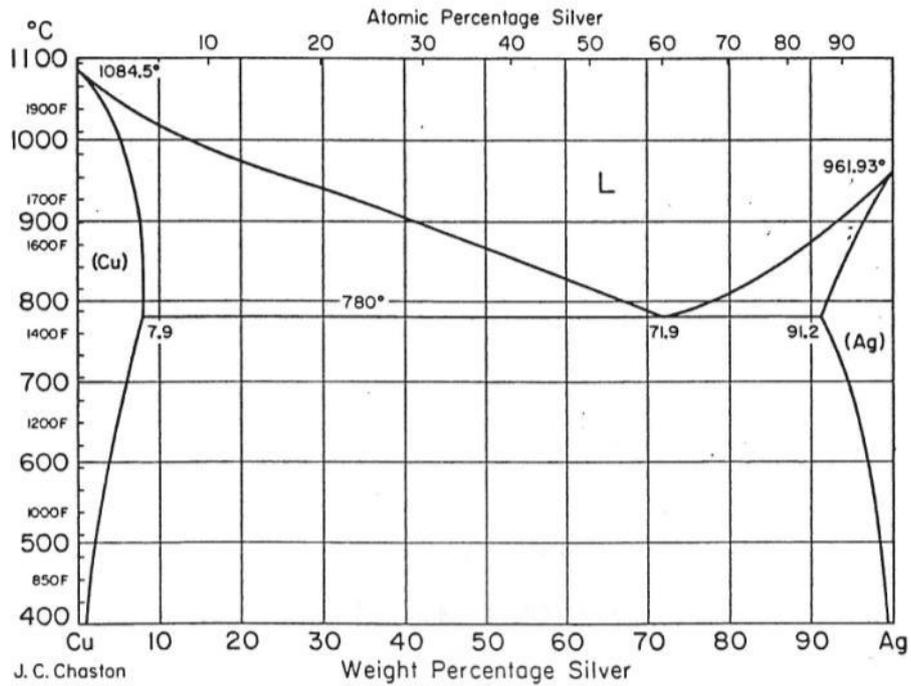


Vue d'ensemble du dispositif.

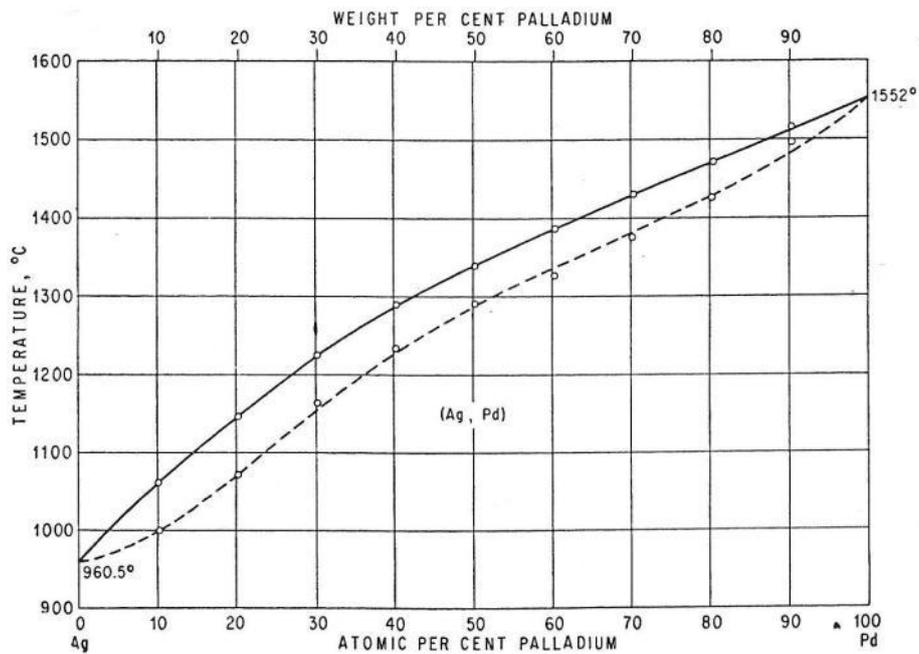
- a. programmateur manuel
- b. réservoir de salive artificielle, filtre, pompe et résistance chauffante thermostatée
- c. vanne de contrôle du débit de solution
- d. sonde de surveillance de la température
- e. moteur électrique
- f. manomètre de précision
- g. système d'indentation

## Annexe V. Diagrammes de phase de quelques alliages.

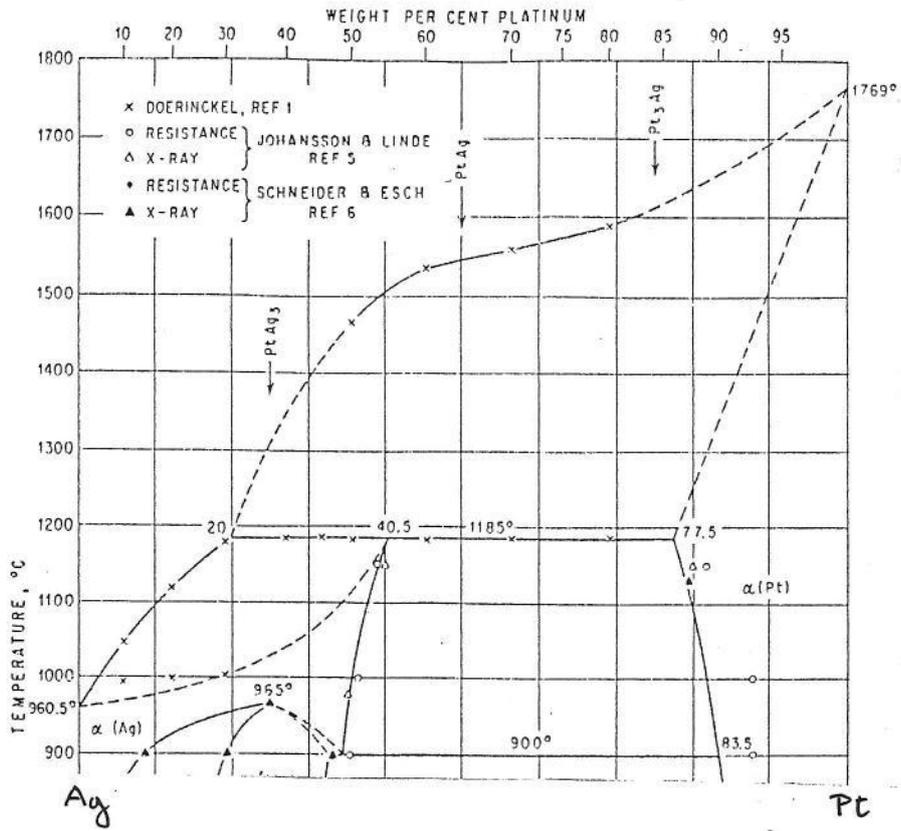
### ○ Alliages précieux



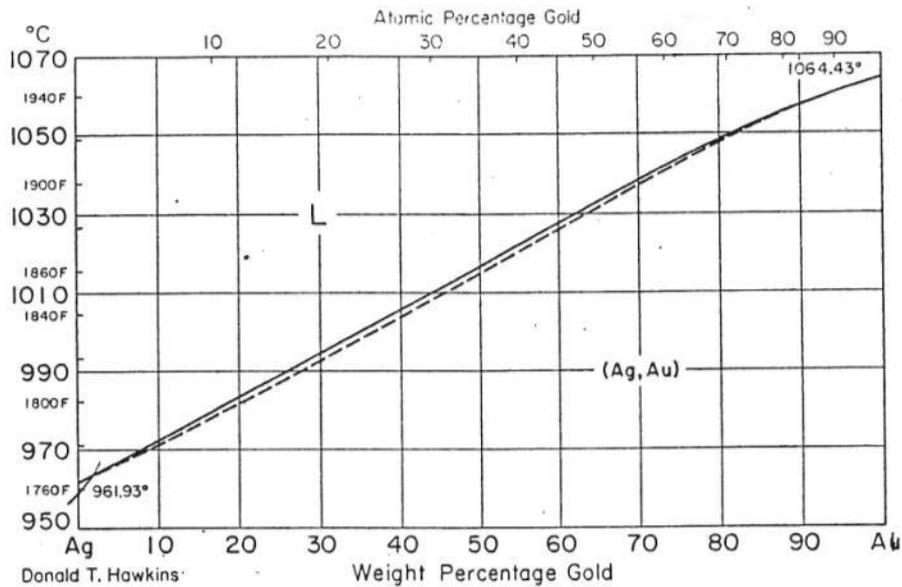
### Cuivre- Argent



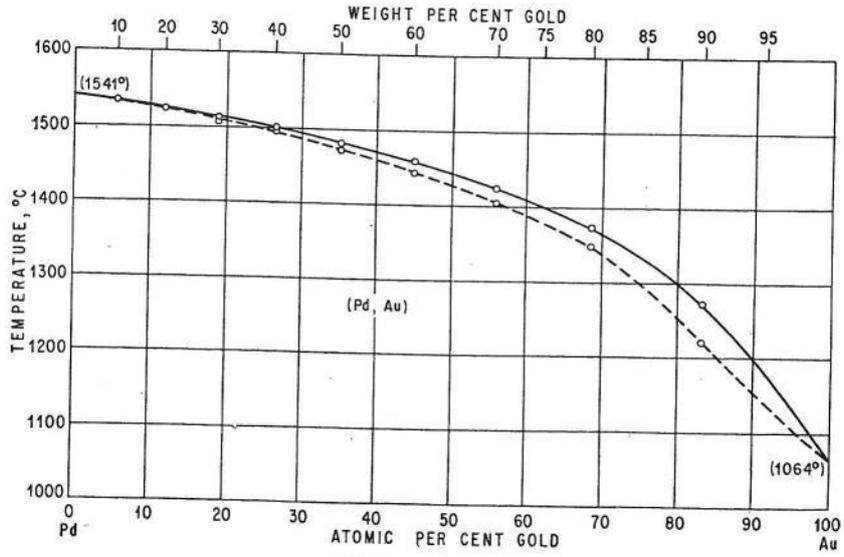
### Argent - Palladium



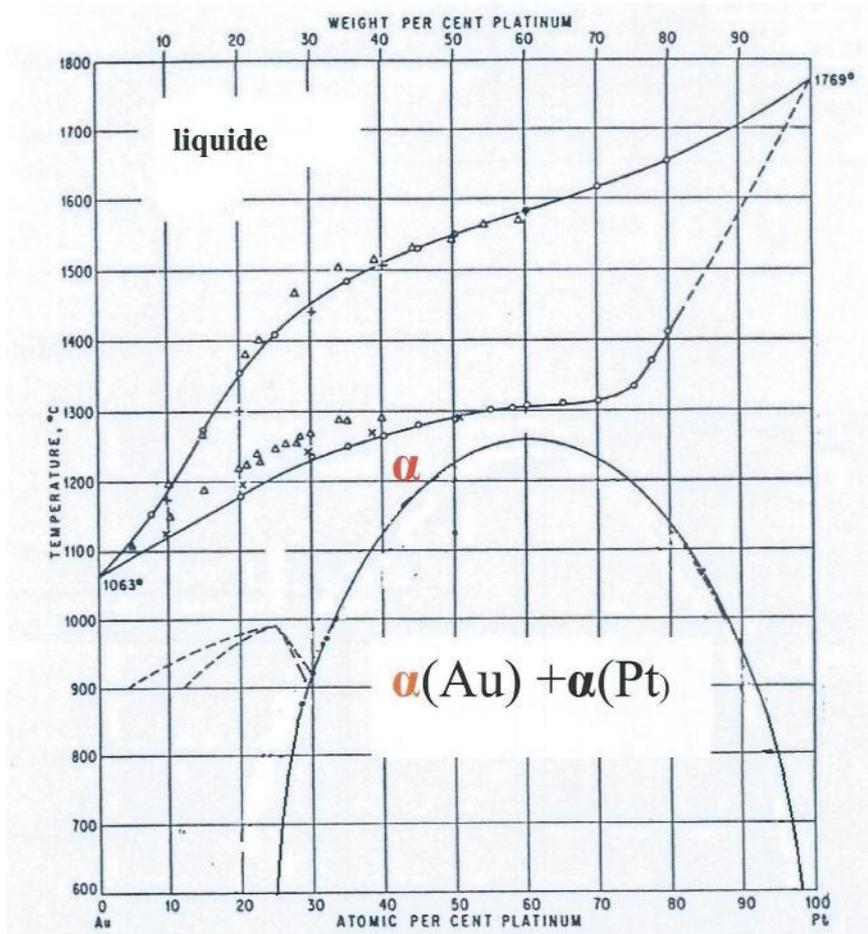
Argent – Platine



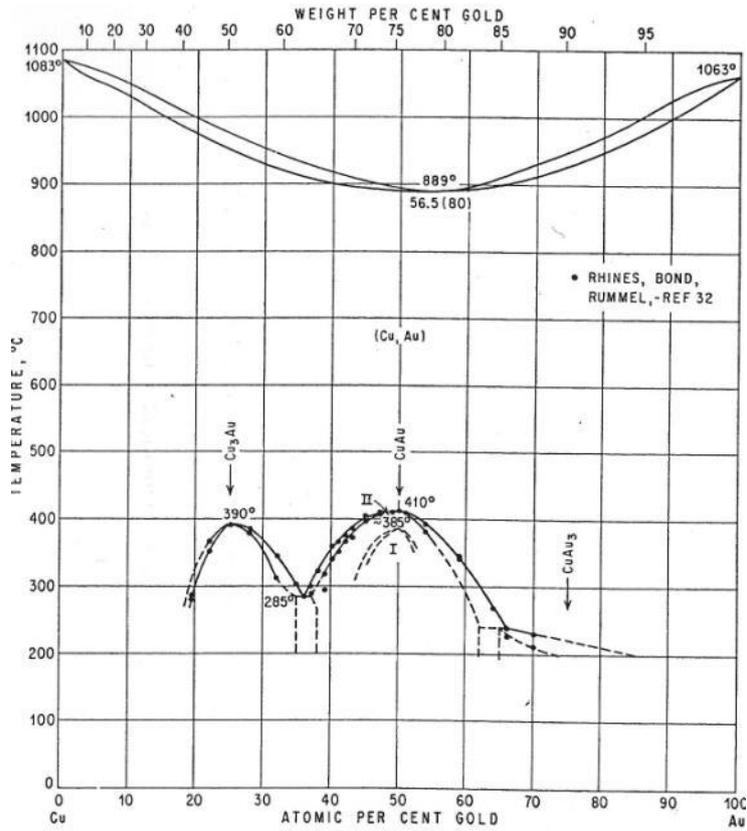
Argent - Or



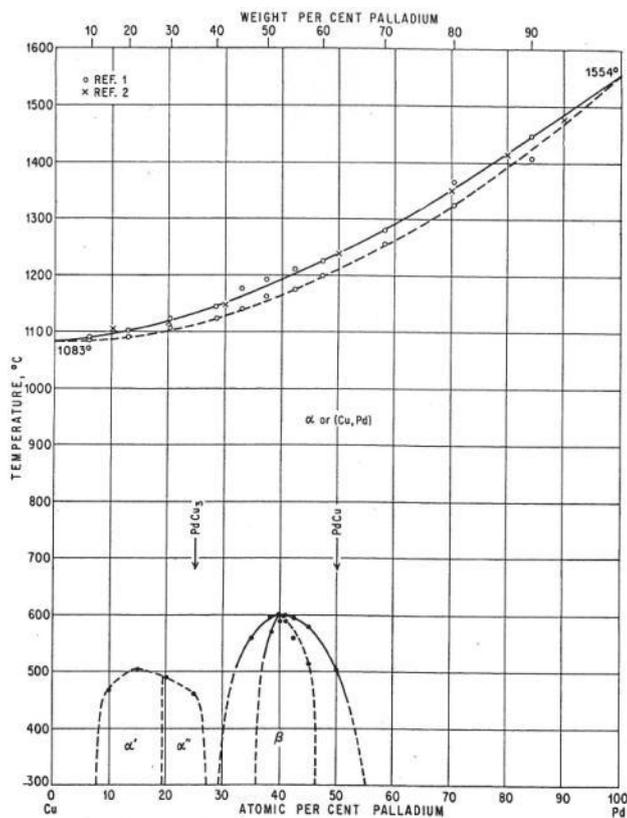
Palladium - Or



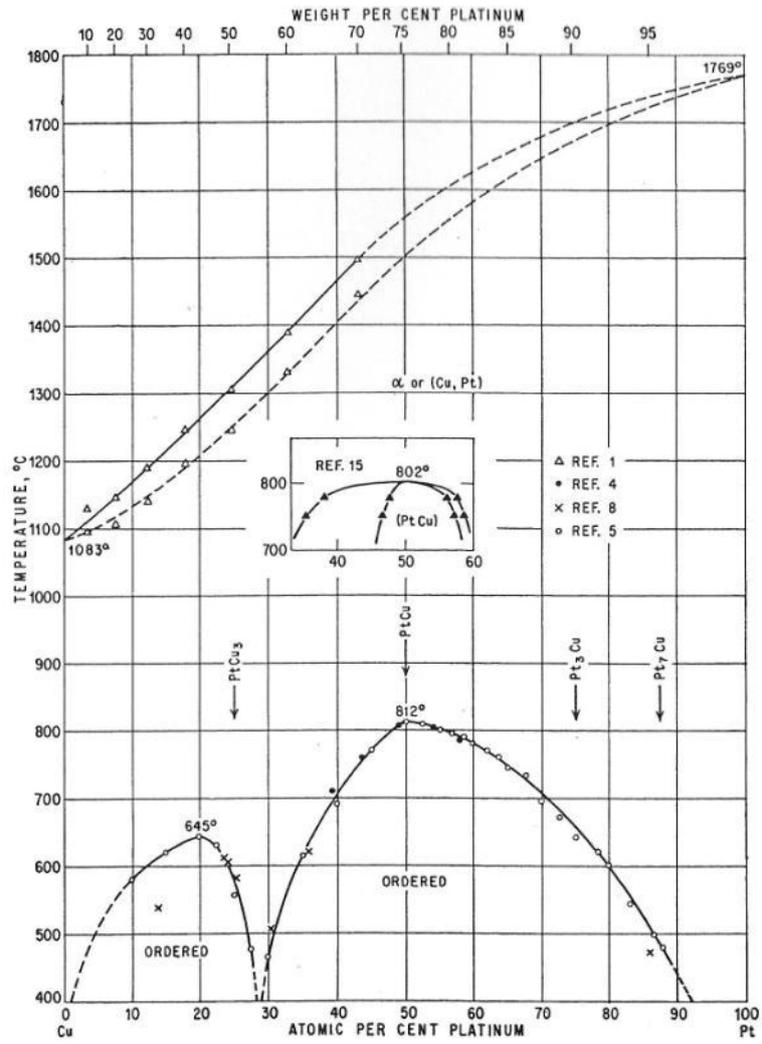
Or - Platine



Cuivre - Or

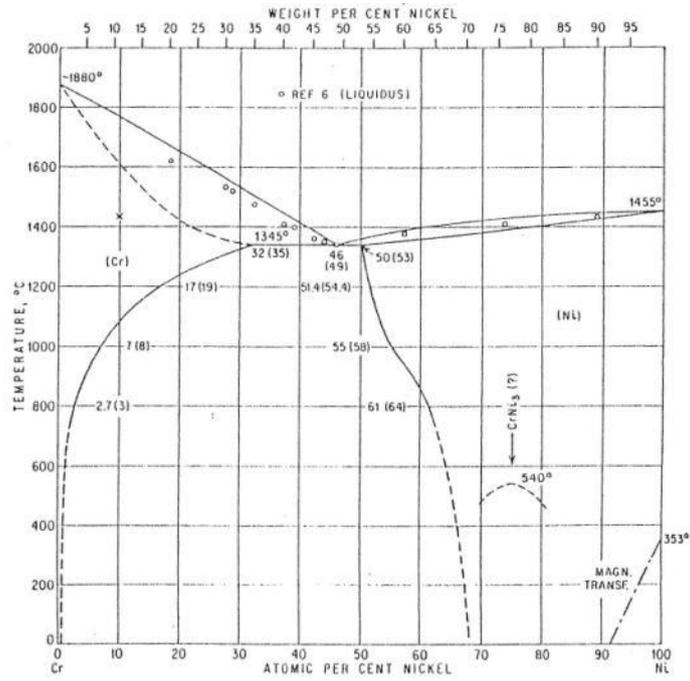


Cuivre - Palladium

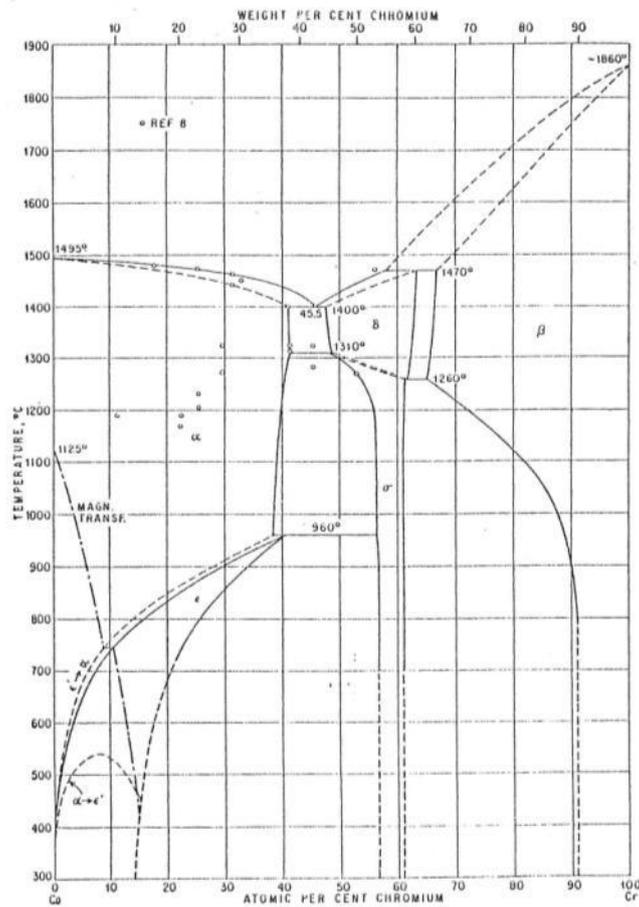


Cuivre - Platine

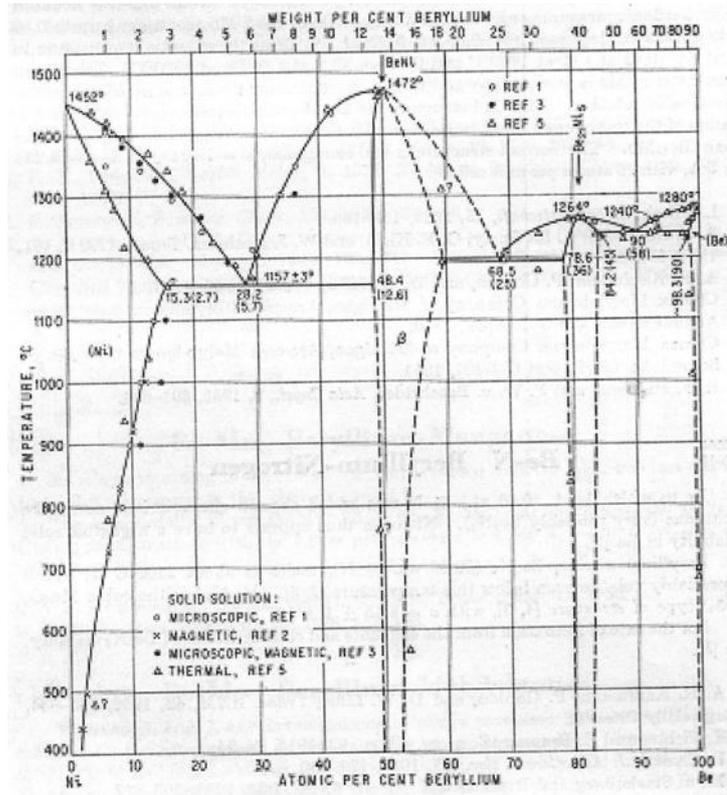
○ Alliage Ni-Cr



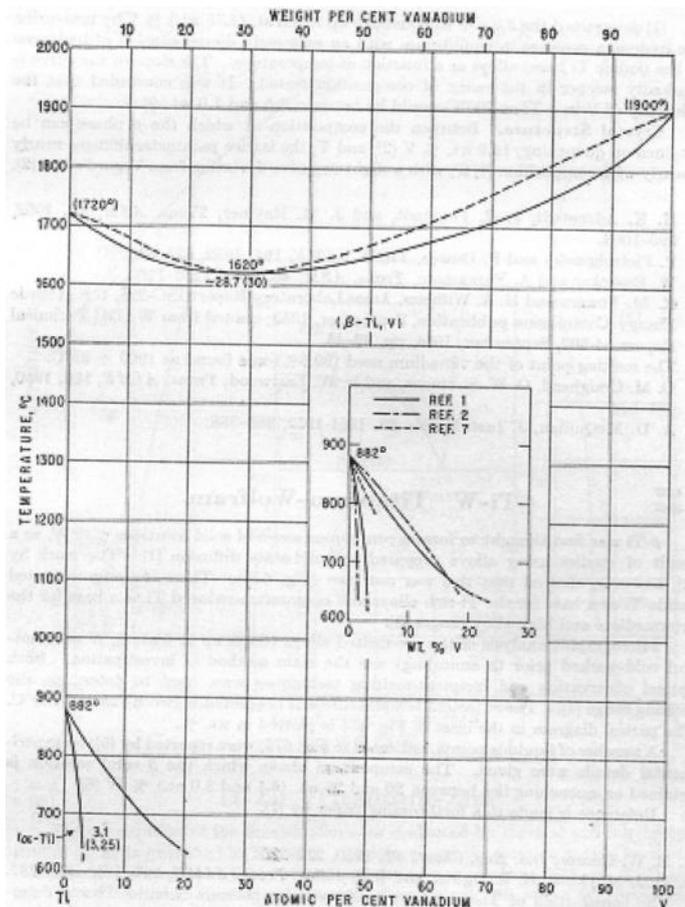
○ Alliage Co-Cr



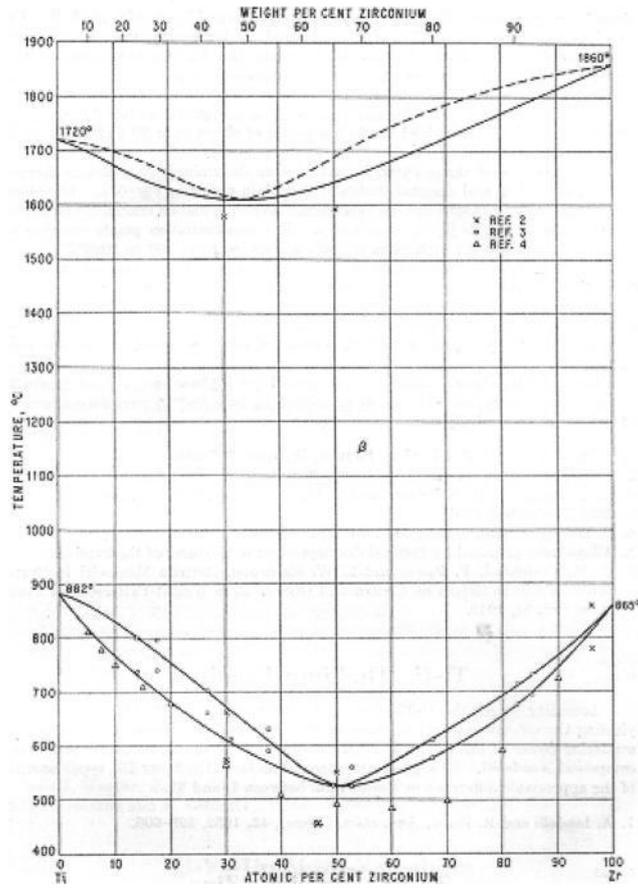
○ Alliage Ni-Be



○ Alliage Ti-Va



○ Alliage Ti-Zr



## Annexe VI. Tableau récapitulatif des céramiques (AG. Keramik).

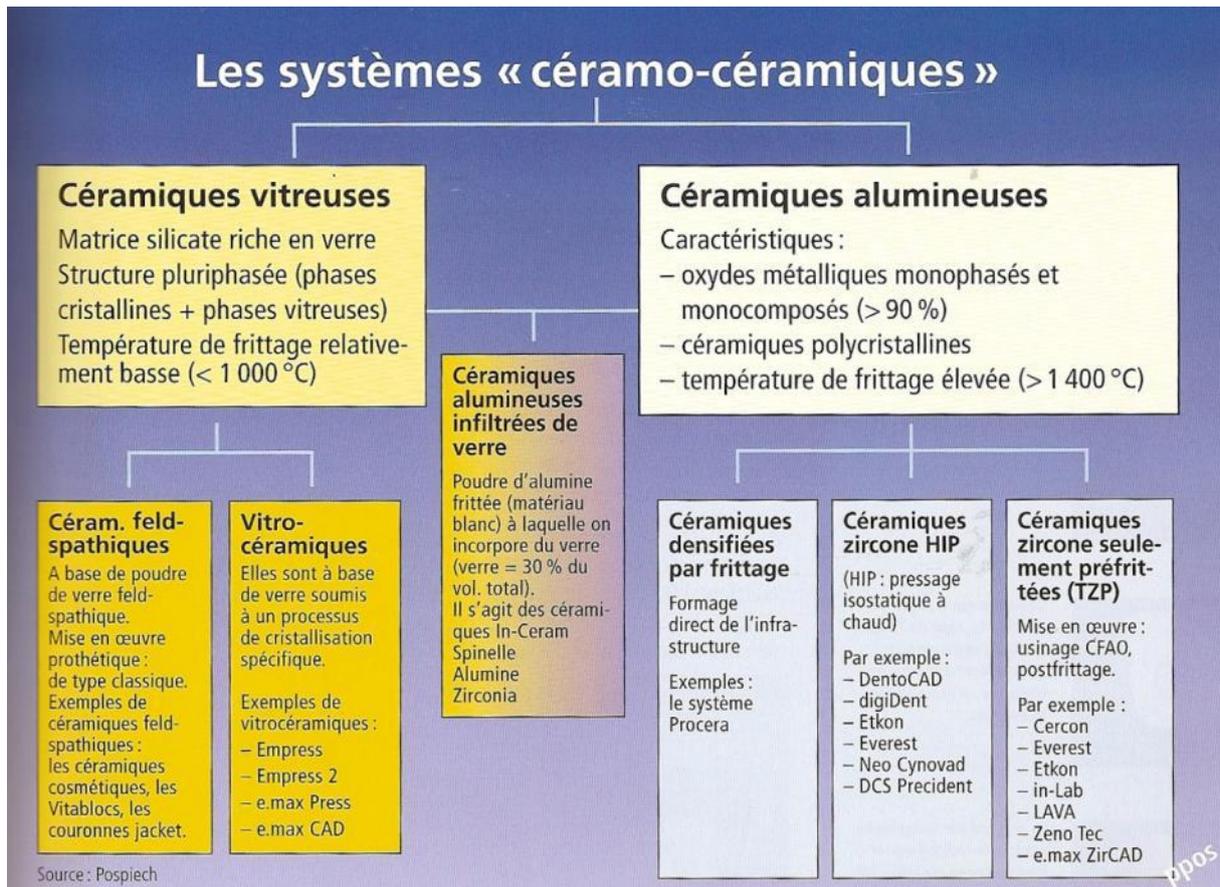
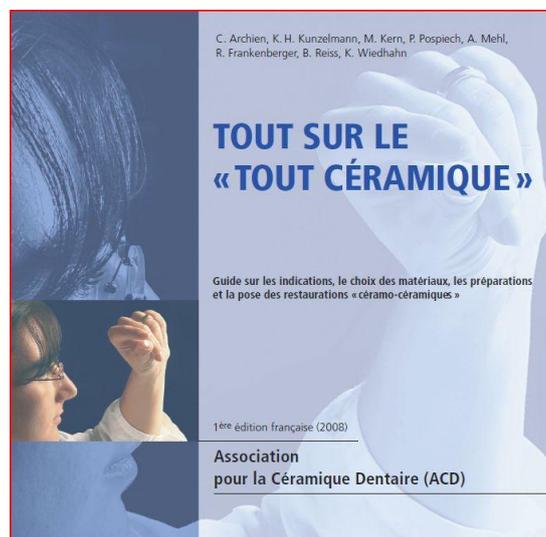
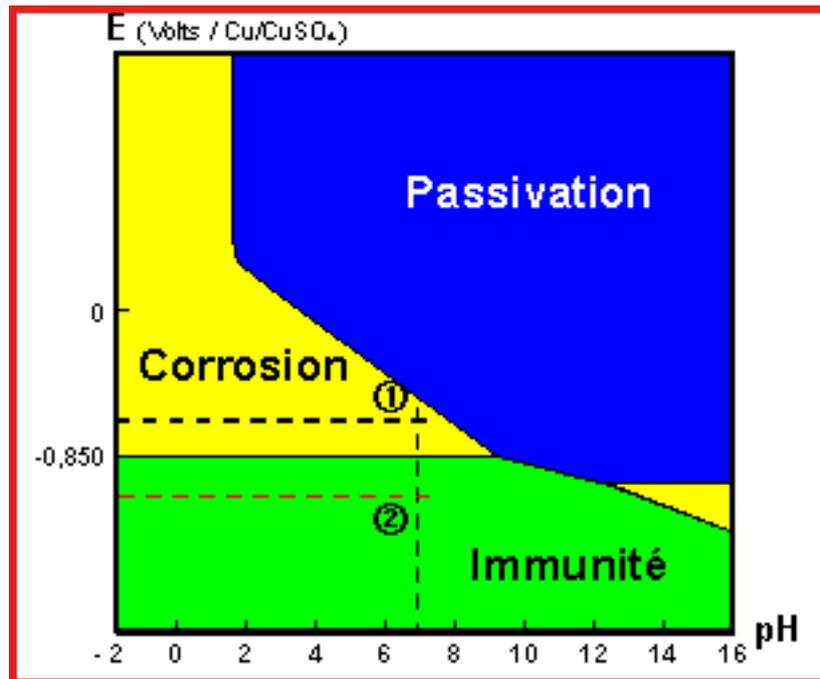


Tableau tiré du livre suivant :

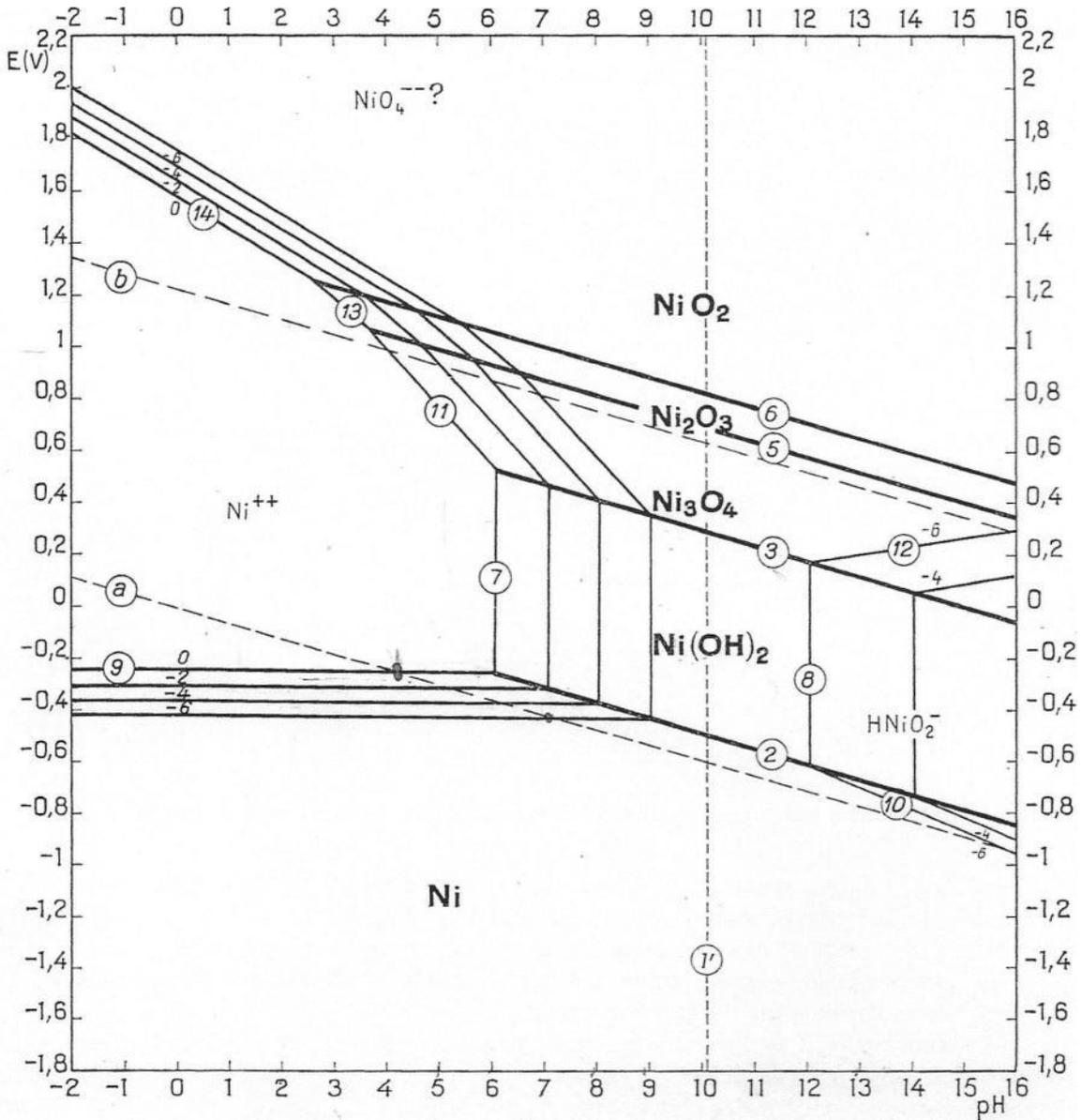


## Annexe VII. Courbes potentiel-pH (ou diagramme de Pourbaix).

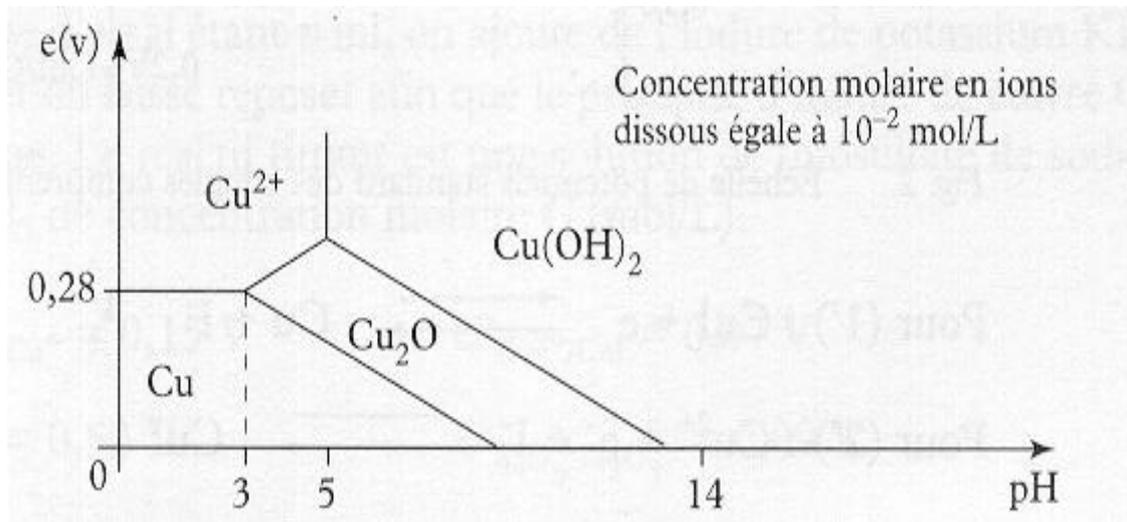


Schématisation des domaines représentés dans un digramme potentiel-pH

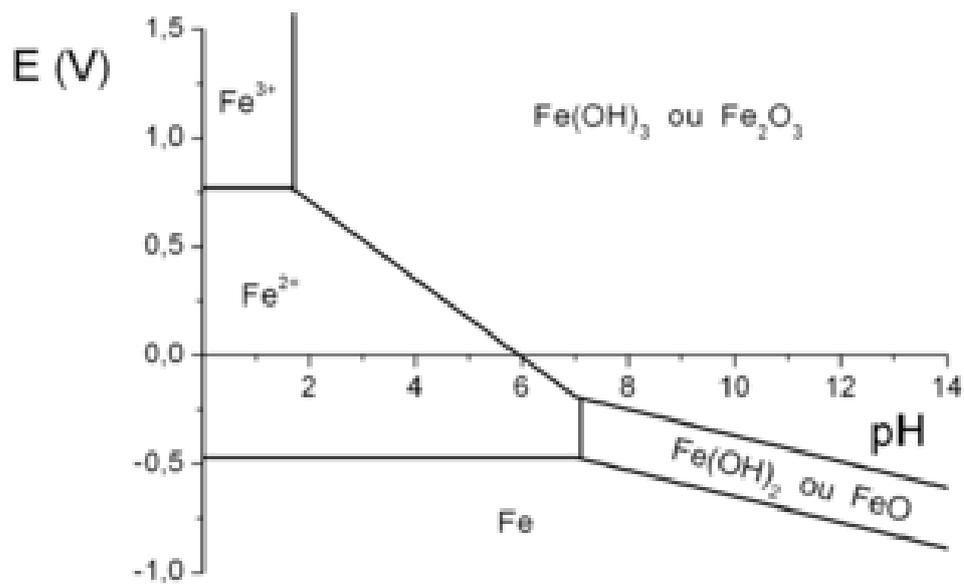
○ Nickel



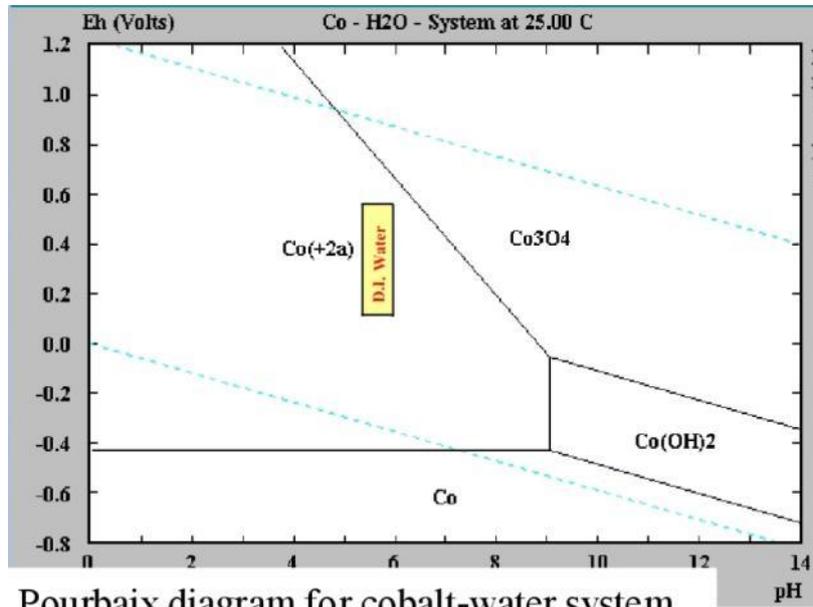
○ **Cuivre**



○ **Fer**

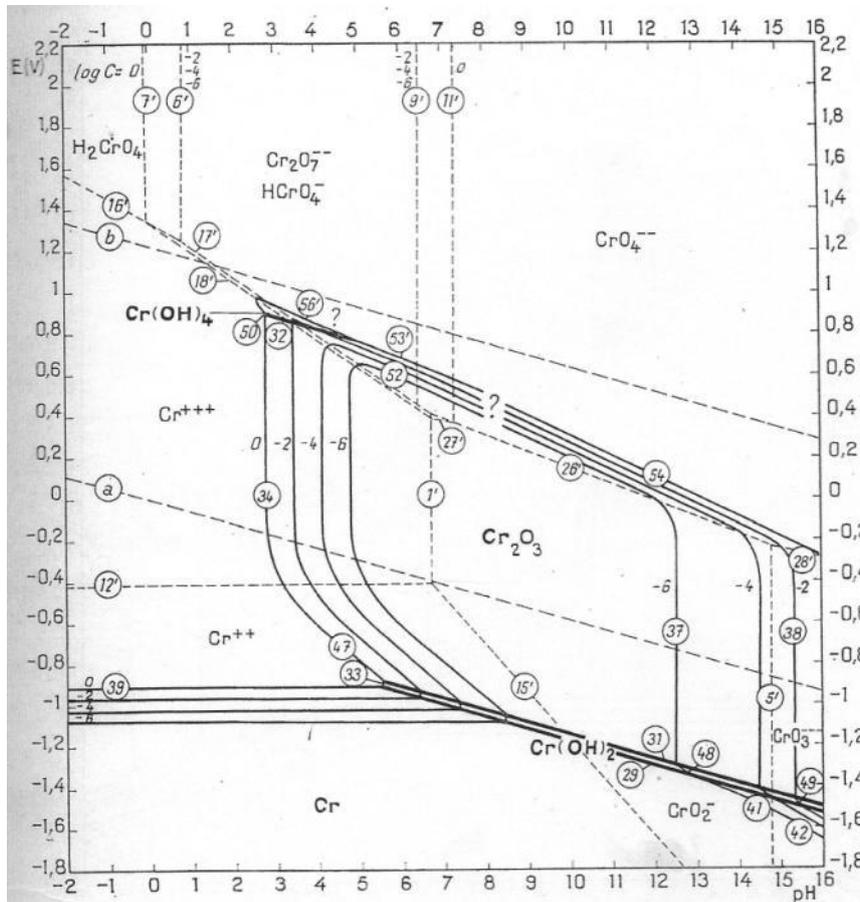


○ Cobalt

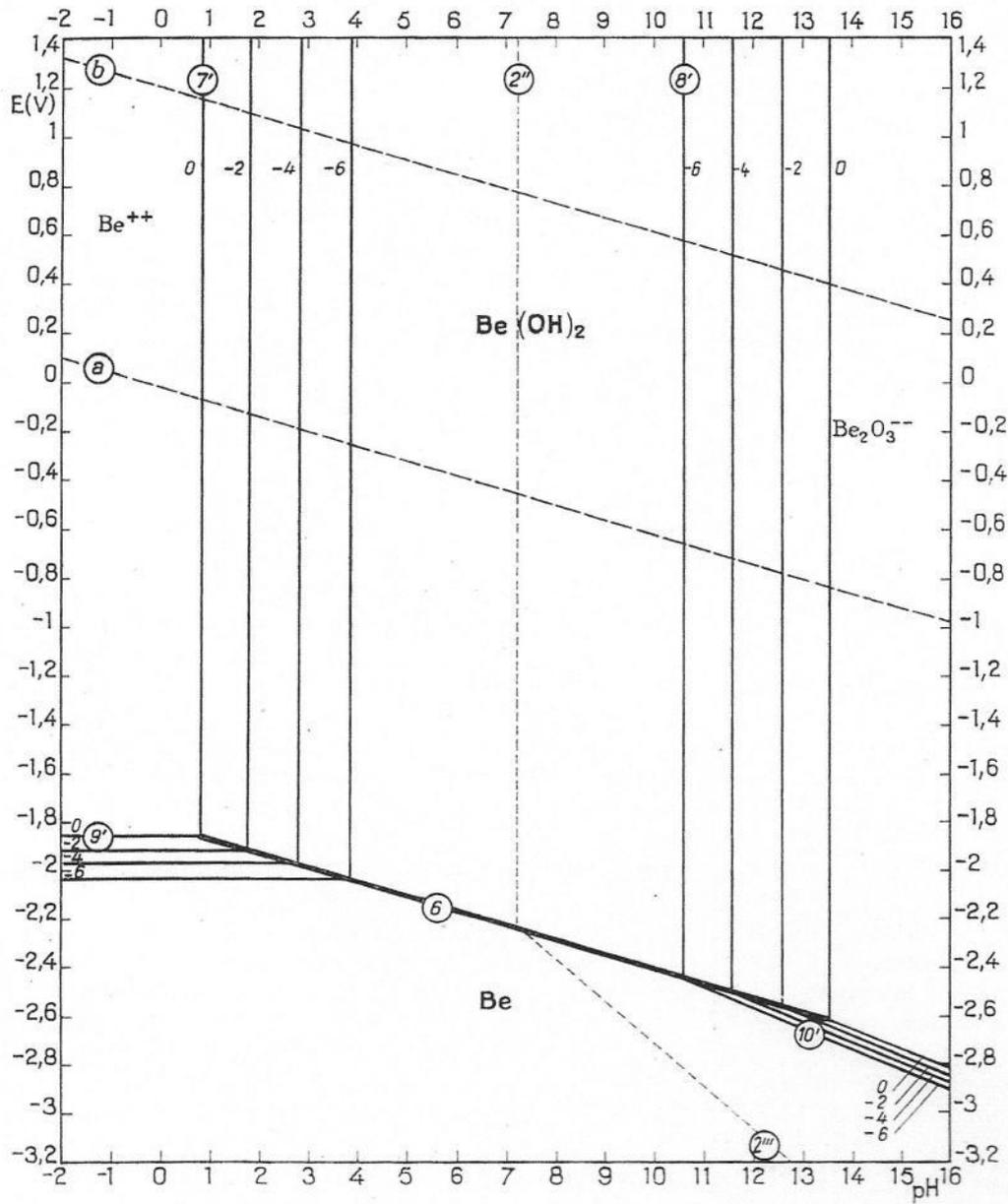


Pourbaix diagram for cobalt-water system

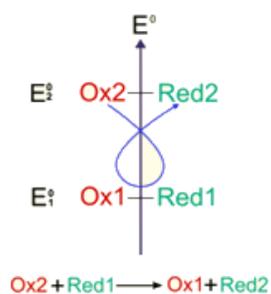
○ Chrome



○ Béryllium



## Annexe VIII. Les réactions d'oxydoréduction



Quelques potentiels redox standard à 25°C :

Oxydant	Réducteur	$E^\circ$ (V)
F <sub>2</sub>	F <sup>-</sup>	2,87
S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2,01
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	1,77
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	MnO <sub>2</sub>	1,69
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Mn <sup>2+</sup>	1,51
Au <sup>3+</sup>	Au	1,50
PbO <sub>2</sub>	Pb <sup>2+</sup>	1,45
Cl <sub>2</sub> (g)	Cl <sup>-</sup>	1,36
Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	Cr <sup>3+</sup>	1,33
MnO <sub>2</sub>	Mn <sup>2+</sup>	1,23
O <sub>2</sub> (g)	H <sub>2</sub> O	1,23
Br <sub>2</sub> (aq)	Br <sup>-</sup>	1,08
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO(g)	0,96
Hg <sup>2+</sup>	Hg	0,85
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,84
Ag <sup>+</sup>	Ag	0,80
Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	0,77
O <sub>2</sub> (g)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,68
I <sub>2</sub> (aq)	I <sup>-</sup>	0,62
Cu <sup>2+</sup>	Cu	0,34
CH <sub>3</sub> CHO	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	0,19
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>2</sub> (aq)	0,17
S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0,09
H <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> (g)	0,00
CH <sub>3</sub> COOH	CH <sub>3</sub> CHO	-0,12
Pb <sup>2+</sup>	Pb	-0,13
Sn <sup>2+</sup>	Sn	-0,14
Ni <sup>2+</sup>	Ni	-0,23
Co <sup>2+</sup>	Co	-0,29
Cd <sup>2+</sup>	Cd	-0,40
Fe <sup>2+</sup>	Fe	-0,44
Zn <sup>2+</sup>	Zn	-0,76
Al <sup>3+</sup>	Al	-1,66
Mg <sup>2+</sup>	Mg	-2,37
Na <sup>+</sup>	Na	-2,71
K <sup>+</sup>	K	-2,92

↑  
 pouvoir oxydant  
 croissant  
 ↓
 

 ↓  
 pouvoir réducteur  
 croissant  
 ↑

# Annexe IX. Couplage galvanique des métaux.

**Tableau des couples galvaniques entre quelques métaux et alliages (en millivolts)**      **Electrolyte : eau + 2% de sel marin**

Le métal B est attaqué     
 Contact pratiquement indifférent     
 Le métal A est attaqué

Symboles AFNOR	Métal A :		Métal B :																						
	Platine	Or	Inox passivé	Argent	Nickel	Arcap	Cuivre	Bronze d'al	Laton	Bronze	Etain	Plomb	Duralumin	Acier doux	Alpax H	Alu 99,5%	Acier dur	Duralinox	Cadmium	Fer pur	Almasilium	Chrome	Sn75-Zn25	Zinc	Magnésium
Z15CN18	0	130	250	350	430	450	570	600	650	770	800	840	940	1000	1065	1090	1095	1100	1100	1105	1105	1200	1350	1400	1950
	130	0	110	220	300	320	440	470	520	640	670	710	810	870	935	960	965	970	970	975	975	1070	1230	1270	1820
	250	110	0	100	180	200	320	350	400	520	550	590	690	750	815	840	845	850	850	855	855	950	1100	1150	1700
	350	220	100	0	80	100	220	250	300	420	450	490	590	650	715	740	745	750	750	755	755	850	1010	1050	1600
	350	220	110	0	80	100	220	250	300	420	450	490	590	650	715	740	745	750	750	755	755	850	1010	1050	1600
N	430	300	180	80	0	20	140	170	220	340	370	410	510	570	635	660	665	670	675	675	770	930	970	1520	
UZ23N22	450	320	200	100	20	0	120	150	200	320	350	380	490	550	615	640	645	650	650	655	750	910	950	1500	
U	570	440	320	220	140	120	0	30	80	200	230	270	370	430	495	520	525	530	530	535	630	790	830	1380	
UA10	600	470	350	250	170	150	30	0	50	170	200	240	340	400	465	490	495	500	500	505	600	760	800	1350	
UZ39	650	520	400	300	220	200	80	50	0	120	150	190	290	350	415	440	445	450	450	455	550	710	750	1300	
UE12	770	640	520	420	340	320	200	170	120	0	30	70	170	230	295	320	325	330	330	335	430	590	630	1180	
E	800	670	550	450	370	350	230	200	150	30	0	40	140	200	265	290	295	300	300	305	400	560	600	1150	
Pb	840	710	590	490	410	380	270	240	190	70	40	0	100	160	225	250	255	260	260	265	360	520	560	1100	
AU4G	940	810	690	590	510	490	370	340	290	170	140	100	0	60	125	150	155	160	160	165	260	420	530	1010	
XC8 à 10	1000	870	750	650	570	550	430	400	350	230	200	160	60	0	65	90	95	100	110	105	200	360	400	950	
AS10G	1065	935	815	715	635	615	495	465	415	295	265	225	125	65	0	25	30	35	35	40	40	135	295	335	885
AG3 - AG5	1090	960	840	740	660	640	520	490	440	320	290	250	150	90	25	0	5	10	10	15	15	110	270	310	860
XC80 à 120	1095	965	845	745	665	645	525	495	445	325	295	255	155	95	30	5	0	5	5	10	10	105	265	305	855
AG3 - AG5	1100	970	850	750	670	650	530	500	450	330	300	260	160	100	35	10	5	0	0	5	5	100	260	300	850
Cd	1100	970	850	750	670	650	530	500	450	330	300	260	160	110	35	10	5	0	0	5	5	100	260	300	850
Fe	1105	975	855	755	675	655	535	505	455	335	305	265	165	105	40	15	10	5	5	0	0	95	255	295	845
ASG	1105	975	855	755	675	655	535	505	455	335	305	265	165	105	40	15	10	5	5	0	0	95	255	295	845
C	1200	1070	950	850	770	750	630	600	550	430	400	360	260	200	135	110	105	100	100	95	0	25	200	250	750
EZ25	1350	1230	1100	1010	930	910	790	760	710	590	560	520	420	360	295	270	265	260	260	255	255	25	0	40	590
Z	1400	1270	1150	1050	970	950	830	800	750	630	600	560	530	400	335	310	305	300	300	295	200	40	0	550	
G	1950	1820	1700	1600	1520	1500	1380	1350	1300	1180	1150	1100	1010	950	885	860	855	850	850	845	750	590	550	0	

# Annexe X. Les phases des alliages de titane (cours Pr. Dirand).

## TRANSFORMATIONS A L'ETAT SOLIDE DANS LES ALLIAGES BINAIRE

Les transformations à l'état solide correspondent à des changements de structures cristallographiques et donc de phases solides. De ce fait elles obéissent aux lois de la thermodynamique, appliquées aux changements d'état.

### 1. Transformation par changement de structure cristalline – cas de l'alliage Titane-Zirconium.

#### Aspect du diagramme :

- Haute température sous le liquidus miscibilité totale en phase  $\beta$  cubique centrée.

- Basse température : miscibilité totale en phase  $\alpha$  hexagonale compacte.

#### Equilibre $\alpha / \beta$ :

Entre les domaines monophasés solides apparaît un domaine biphasé  $\alpha + \beta$ , dont le contour, comme le liquidus et le solidus, présente deux fuseaux.

#### Refroidissement de l'alliage à 20 at%Zr :

Température initiale 900°C :

760°C < T < 900°C : refroidissement en phase  $\beta$

T = 760°C apparition de la phase  $\alpha$  11,5

$$\varphi = 2 ; \nu = 1$$

685°C < T < 760°C

$x_{\beta} = f(T)$  représentée par la courbe limite de  $\beta$

$x_{\alpha} = g(T)$  représentée par la courbe limite de  $\alpha$

quantité de  $[\alpha] = MB/AB$

quantité de  $[\beta] = AM/AB$

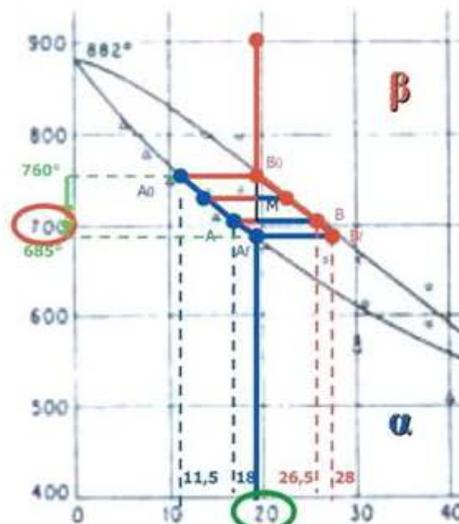
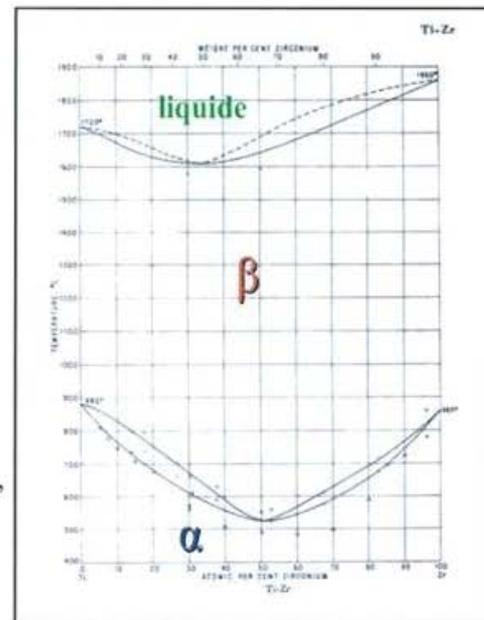
Equilibre à 700°C :

$x_{\alpha} = 18$  at% Zr ;  $x_{\beta} = 26,5$  at% Zr

$[\alpha] = (26,5 - 20) / (26,5 - 18) = 0,765$

$[\beta] = (20 - 18) / (26,5 - 18) = 0,235$

La transformation est terminée lorsque la phase  $\alpha$  atteint la concentration de 20 at% Zr à 685°C : à ce moment-là la phase  $\beta$  disparaît totalement.



Éléments	Diagrammes
Alphagènes Al O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , B, C	
Bêtagènes isomorphes Mo, V Nb, Ta	
Bêtagènes eutectoïdes Si Mn, Fe, Cr, Co, W, Cu H <sub>2</sub>	
Neutres Sn, Zr	

HELPER (Maxime). Étude des matériaux de reconstruction prothétique odontologique en salive artificielle  
Nancy : 2012

---

### Résumé

En odontologie, la perte d'éléments naturels est palliée par l'utilisation de biomatériaux de reconstruction d'origine métallique ou céramique, celle-ci connaît actuellement un fort développement avec une propension à supplanter le métal pour n'avoir que du « tout céramique ». Ces matériaux sont, par leur fonction, amenés à séjourner durablement dans le milieu buccal favorisant l'apparition de phénomènes corrosifs. La salive est un électrolyte efficace auquel viennent s'ajouter les variations de pH, de température, le polymétallisme, augmentant la vitesse de corrosion et le relargage des éléments constitutifs. L'étude porte sur cinq alliages couramment utilisés en odontologie prothétique : un précieux, un semi précieux et trois non précieux, et des céramiques d'infrastructure, visant à remplacer les alliages : zircone, alumine et disilicate de lithium. Tous les échantillons subissent en statique une attaque salivaire, et en dynamique une combinaison d'action salivaire et d'usure grâce à une machine unique, simulant le plus précisément possible les mouvements cuspidiens en présence constante de salive artificielle reproduisant de très près les conditions intra buccales. L'analyse des échantillons au M.E.B. et les résultats de la spectrométrie montrent au niveau alliage un excellent comportement du Cr Co et du titane. Les céramiques montrent aussi des propriétés remarquables sur le plan biologique infirmant pour certaines les ressentis cliniques. Par contre une usure importante des dents naturelles antagonistes ne leur confère pas une biocompatibilité parfaite.

---

Mots clés : céramique dentaire, alliages pour prothèse dentaire, biocompatibilité, corrosion, salive artificielle, relargage ionique

HELPER (Maxime). Study of dental prosthetic materials in artificial saliva.

---

### Abstract

In dentistry, the loss of natural elements is made up for by the use of reconstruction biomaterials of metal or ceramic origin. The use of the latter is now fastly developing and tends to supersede metal, to have only "all ceramic" elements. All these materials will remain in the mouth of the patients for a long time, which creates optimal conditions for the appearance of corrosion phenomena. Saliva is indeed an effective electrolyte. The variations in pH, temperature and polymetalism increase the speed of corrosion and the release of the component elements.

The present study concerns five alloys usually used in prosthetic dentistry: one noble, one high noble, three basic alloys and several ceramics of infrastructure to replace alloys: zirconia, alumina and lithium disilicate. All the samples undergo a salivary attack in statics, and a combination of salivary action and wear in dynamics thanks to a unique machine, simulating as exactly as possible the buccal conditions.

The analysis of the samples in the S.E.M., as well as the spectrometry results, suggest that the Co-Cr alloy and titanium present an excellent behaviour. Ceramics also show remarkable properties on the biological plan, in spite of certain people's clinical experience. However, an important wear of the opposing natural teeth does not give them a perfect biocompatibility.

---

Key Words : dental ceramic, dental alloys, biocompatibility, corrosion, artificial saliva, ions releasing

Travail réalisé au **Laboratoire Réactions et Génie des Procédés, LRGP,**

CNRS (UPR 3349)- 1, rue Grandville - 54000 Nancy, France