UNIVERSITE TOULOUSE III – PAUL SABATIER
FACULTE DE CHIRURGIE DENTAIRE

Année 2021 2021 TOU3- 3007

THÈSE

POUR LE DIPLOME D'ETAT DE DOCTEUR EN CHIRURGIE DENTAIRE

Présentée et soutenue publiquement

Par

Benjamin BRAUN

Le 30 Mars 2021

LA ZIRCONE : SCELLER OU COLLER ?

Directeur de thèse : Dr Pierre-Pascal POULET

JURY

Président :	Professeur POMAR Philippe
Assesseur :	Professeur GREGOIRE Geneviève
Assesseur :	Docteur POULET Pierre-Pascal
Assesseur :	Docteur DESTRUHAUT Florent

UNIVERSITÉ TOULOUSE III PAUL SABATIER

Faculté de Chirurgie Dentaire

➔ DIRECTION

DOYEN
M. Philippe POMAR

ASSESSEUR DU DOYEN
Mme Sabine JONIOT
Mme Sara DALICIEUX-LAURENCIN

CHARGÉS DE MISSION
M. Karim NASR (*Innovation Pédagogique*)
M. Olivier HAMEL *(Maillage Territorial)*
M. Franck DIEMER *(Formation Continue)*
M. Philippe KEMOUN *(Stratégie Immobilière)*
M. Paul MONSARRAT *(Intelligence Artificielle)*

PRÉSIDENTE DU COMITÉ SCIENTIFIQUE
Mme Cathy NABET

DIRECTRICE ADMINISTRATIVE
Mme Muriel VERDAGUER

➔ HONORARIAT

DOYENS HONORAIRES
M. Jean LAGARRIGUE +
M. Jean-Philippe LODTER +
M. Gérard PALOUDIER
M. Michel SIXOU
M. Henri SOULET

➔ ÉMÉRITAT

M. Damien DURAN
Mme Geneviève GRÉGOIRE
M. Gérard PALOUDIER

➔ PERSONNEL ENSEIGNANT

Section CNU 56 : Développement, Croissance et Prévention

56.01 ODONTOLOGIE PEDIATRIQUE et ORTHOPEDIE DENTO-FACIALE (Mme Isabelle BAILLEUL-FORESTIER)

ODONTOLOGIE PEDIATRIQUE

Professeurs d'Université :	Mme Isabelle BAILLEUL-FORESTIER, M. Frédéric VAYSSE
Maîtres de Conférences :	Mme Emmanuelle NOIRRIT-ESCLASSAN, Mme Marie- Cécile VALERA, M. Mathieu MARTY
Assistants :	Mme Alice BROUTIN, Mme Marion GUY-VERGER
Adjoints d'Enseignement :	M. Sébastien DOMINE, M. Robin BENETAH, M. Mathieu TESTE,

ORTHOPEDIE DENTO-FACIALE

Maîtres de Conférences :	M. Pascal BARON, Mme Christiane LODTER, M. Maxime ROTENBERG
Assistants :	Mme Isabelle ARAGON, Mme Anaïs DIVOL,

56.02 PRÉVENTION, ÉPIDÉMIOLOGIE, ÉCONOMIE DE LA SANTÉ, ODONTOLOGIE LÉGALE (Mme NABET Catherine)

Professeurs d'Université :	M. Michel SIXOU, Mme Catherine NABET, M. Olivier HAMEL
Maître de Conférences :	M. Jean-Noël VERGNES
Assistant:	M. Julien ROSENZWEIG
Adjoints d'Enseignement :	M. Alain DURAND, Mlle. Sacha BARON, M. Romain LAGARD, Mme Géromine FOURNIER M. Fabien BERLIOZ, M. Jean-Philippe GATIGNOL

Section CNU 57 : Chirurgie Orale, Parodontologie, Biologie Orale

57.01 CHIRURGIE ORALE, PARODONTOLOGIE, BIOLOGIE ORALE (M. Bruno COURTOIS)

PARODONTOLOGIE

Maîtres de Conférences :	M. Pierre BARTHET, Mme Sara DALICIEUX-LAURENCIN, Mme Alexia VINEL
Assistants:	Mme. Charlotte THOMAS, M. Joffrey DURAN
Adjoints d'Enseignement :	M. Loïc CALVO, M. Christophe LAFFORGUE, M. Antoine SANCIER, M. Ronan BARRE , Mme Myriam KADDECH, M. Matthieu RIMBERT,

CHIRURGIE ORALE

Professeur d'Université :	Mme Sarah COUSTY
Maîtres de Conférences :	M. Philippe CAMPAN, M. Bruno COURTOIS
Assistants :	Mme Léonore COSTA-MENDES, M. Clément CAMBRONNE
Adjoints d'Enseignement :	M. Gabriel FAUXPOINT, M. Arnaud L'HOMME, Mme Marie-Pierre LABADIE, M. Luc RAYNALDY, M. Jérôme SALEFRANQUE,

BIOLOGIE ORALE

Professeur d'Université :	M. Philippe KEMOUN
Maîtres de Conférences :	M. Pierre-Pascal POULET, M Vincent BLASCO-BAQUE
Assistants :	M. Antoine TRIGALOU, Mme Inessa TIMOFEEVA, M. Matthieu MINTY, Mme Chiara CECCHIN-ALBERTONI
Adjoints d'Enseignement :	M. Mathieu FRANC, M. Hugo BARRAGUE, M. Maxime LUIS

Section CNU 58 : Réhabilitation Orale

58.01 DENTISTERIE RESTAURATRICE, ENDODONTIE, PROTHESES, FONCTIONS-DYSFONCTIONS, IMAGERIE, BIOMATERIAUX **(M. Serge ARMAND)**

DENTISTERIE RESTAURATRICE, ENDODONTIE

Professeur d'Université :	M. Franck DIEMER
Maîtres de Conférences :	M. Philippe GUIGNES, Mme Marie GURGEL-GEORGELIN, Mme Delphine MARET-COMTESSE
Assistants :	M. Jérôme FISSE, M. Sylvain GAILLAC, Mme Sophie BARRERE, Mme. Manon SAUCOURT M. Ludovic PELLETIER, M. Nicolas ALAUX
Adjoints d'Enseignement :	M. Eric BALGUERIE, M. Jean- Philippe MALLET, M. Rami HAMDAN, M. Romain DUCASSE

PROTHÈSES

Professeurs d'Université :	M. Serge ARMAND, M. Philippe POMAR
Maîtres de Conférences :	M. Jean CHAMPION, M. Rémi ESCLASSAN, M. Florent DESTRUHAUT
Assistants:	M. Antonin HENNEQUIN, M. Bertrand CHAMPION, Mme Caroline DE BATAILLE, Mme Margaux BROUTIN, Mme Coralie BATAILLE
Assistant Associé :	M. Antoine GALIBOURG,
Adjoints d'Enseignement :	M. Christophe GHRENASSIA, Mme Marie-Hélène LACOSTE-FERRE, M. Olivier LE GAC, M. Louis Philippe GAYRARD, M. Jean-Claude COMBADAZOU, M. Bertrand ARCAUTE, M. Eric SOLYOM, M. Michel KNAFO, M. Alexandre HEGO DEVEZA, M. Victor EMONET-DENAND M. Thierry DENIS

FONCTIONS-DYSFONCTIONS , IMAGERIE, BIOMATERIAUX

Maîtres de Conférences :	Mme Sabine JONIOT, M. Karim NASR, M. Paul MONSARRAT
Assistants :	M. Thibault CANCEILL, M. Julien DELRIEU, M. Paul PAGES
Adjoints d'Enseignement :	Mme Sylvie MAGNE, M. Thierry VERGÉ, Mme Josiane BOUSQUET, M. Damien OSTROWSKI

Mise à jour pour le 12 Février 2021

Je remercie,

Mes parents, *pour leur confiance inconditionnelle, pour leur soutien de tous les instants et pour leurs encouragements. Papa, mon modèle, merci pour ta patience, pour ta compréhension, et merci de m'avoir donné envie de faire ses études. T'es le meilleur, tu as toujours été prêt à me suivre dans tous mes choix, mais aussi me remettre sur le droit chemin quand j'en avais besoin. Je t'aime. Maman, tu as toujours tout fait pour que je ne manque de rien, tu as toujours été présente et à l'écoute. Tu es une force incroyable de la nature, qui savait m'apaiser et me comprendre dans n'importe quelle circonstance. Je ne te remercierai jamais assez. Merci. Vous avez toujours répondu présent dans les moments les plus difficiles du début jusqu'à la fin de mes études, notamment cette grave blessure qui bouleversa et changea ma vie, ainsi que ma longue période de réhabilitation. J'espère que j'ai pu vous rendre fiers.*

Mon grand frère Max, *pour ton soutien infaillible, pour tous tes discours de motivation, pour ta constante réussite qui me motivait jour après jour, pour notre complicité inébranlable. Grandir sans toi à mes côtés aurait été impossible. On a traversé et partagé tant de choses ensemble, tant de moments intenses. Tu as toujours été mon repère tout au long de ma jeunesse, sans jamais me juger. Tu es un exemple pour moi. Je suis fier de te retrouver à Paris. Ce n'est que le début.*

Mes petits frère et soeurs. Manonita*, ma grande, je suis si fier que tu commences ces études de médecine, même si elles sont longues et fastidieuses (je n'y serais jamais arrivé…), elles sont le socle d'un métier magnifique, à ton image. Tu es pleine de qualités, tu es travailleuse, aimante, incroyablement généreuse, et tu as de très belles dents ! Ma petite soeur* ***Chloé*** *(ma Nini) et mon petit* ***Nanou****, mes deux petites boules d'énergie. Je vous aime tous les trois très fort.*

Mon Pascou, *que dire ! On aura bien rigolé. Merci pour ton soutien dès mon plus jeune âge, tu as toujours su prendre sur toi pour m'élever comme ton fils.*

Morgane*, momo, mon mentor, merci de m'avoir accepté dans ton cabinet alors que je n'étais qu'un étudiant avec des épis dans les cheveux, de m'avoir fait confiance. J'ai tellement appris à tes côtés en si peu de temps et j'en apprends encore tous les jours. Je te dois beaucoup. Je pense que je ne pourrais jamais te remercier assez pour l'impact positif que tu as eu dans ma vie. C'est un énorme plaisir de travailler avec toi. Je sais que j'ai encore beaucoup à apprendre, mais je suis heureux de le faire à tes côtés. Milles mercis.*

Dr Poulet*, merci d'avoir cru en moi quand je n'étais qu'un petit rigolo. Je n'oublierai jamais vos conseils, car je sais qu'ils étaient tous dans le but de me faire progresser et de devenir un homme responsable et sérieux. Merci d'avoir cru en mon potentiel.*

Professeur Pomar et Dr Gurgel Georgelin*, merci d'avoir été si compréhensifs durant mes études, et d'avoir parfois fermé les yeux sur mes petites bêtises. Je ne vous remercierai jamais assez pour cela, c'est grâce à vous si j'en suis là aujourd'hui.*

Professeur Grégoire*, un merci spécial pour votre confiance et surtout votre aide si importante pour moi dans la rédaction de cette thèse. Je me rappelle encore vous croiser dans les couloirs pour vous proposer de faire partie de mon mémoire, et vous m'aviez répondu oui sans hésiter, avec un grand sourire. Je sais que je n'ai pas été le plus assidu des élèves, mais heureusement que vous étiez présente. Je ne vous remercierai jamais assez.*

A notre président de Jury de thèse :

Monsieur le Professeur Philippe POMAR

- Doyen de la Faculté de Chirurgie Dentaire de Toulouse,
- Professeur des Universités, Praticien Hospitalier d'Odontologie,
- Lauréat de l'Institut de Stomatologie et Chirurgie Maxillo-Faciale de la Salpêtrière,
- Habilitation à Diriger des Recherches (H.D.R.),
- Officier dans l'Ordre des Palmes Académiques.
- Colonel de réserve citoyenne du service de santé des armées (CDC-RC).

Nous vous sommes très reconnaissants d'avoir accepté la présidence de notre jury de thèse. Sachez que c'est un honneur pour nous. Nous souhaitons vous remercier pour tout ce que vous nous avez apporté tout au long de nos études. Nous ne saurons oublier votre disponibilité et votre précieuse aide, ainsi que la qualité de votre enseignement. Veillez trouver ici le témoignage de notre respect le plus sincère.

A notre Jury de thèse,

Madame le Professeur Geneviève GRÉGOIRE,

- Professeur émérite à l'Université Paul-Sabatier
- Docteur en Chirurgie Dentaire,
- Docteur en Sciences Odontologiques,
- Docteur d'État en Odontologie,
- Diplôme d'Habilitation à diriger des recherches (H.D.R.),
- Chevalier dans l'Ordre des Palmes Académiques
- Lauréate de l'Université René Descartes, Paris V,
- Lauréate de l'Université Paul Sabatier, Toulouse III.

Nous sommes très reconnaissants pour l'honneur que vous avez fait en acceptant de faire partie des membres du jury. Nous avons su apprécier votre gentillesse, la qualité de votre pédagogie et votre attention. Nous vous exprimons nos sincères remerciements et notre respect le plus profond.

A notre directeur de thèse :

Monsieur le Docteur Pierre-Pascal POULET

- Maître de Conférences des Universités, Praticien Hospitalier d'Odontologie,
- Docteur en Chirurgie Dentaire,
- Docteur de l'Université Paul Sabatier,
- Lauréat de l'Université Paul Sabatier,
- Consul honoraire de la république de Roumanie,
- Chevalier dans l'Ordre des Palmes Académique,
- Officier dans la réserve operationnelle du service de santé des armées.

Nous vous remercions de la confiance que vous nous avez accordée en acceptant de diriger cette thèse. Merci pour vos précieux conseil, votre encadrement et votre disponibilité durant la réalisation de ce travail. Un grand merci également pour votre soutien et votre patience. Nous vous devons beaucoup. Veillez trouver dans cette thèse, le témoignage de notre sympathie et de notre reconnaissance

A notre Jury de thèse,

Monsieur le Docteur Florent DESTRUHAUT

- Maître de Conférences des Universités,
- Praticien Hospitalier d'Odontologie,
- Expert près la Cour d'Appel de Toulouse,
- Habilitation à diriger des recherches,
- Docteur en Chirurgie Dentaire,
- Directeur adjoint de l'Unité de Recherche Universitaire EvolSan (Evolution et Santé Orale),
- Docteur de l'École des Hautes Études en Sciences Sociales en Anthropologie sociale et historique,
- Certificat d'Études Supérieures en Prothèse Maxillo-Faciale,
- Certificat d'Études Supérieures en Prothèse Conjointe,
- Diplôme Universitaire de Prothèse Complète Clinique de Paris V,
- Diplôme universitaire d'approchs innovantes en recherche de TOULOUSE III,
- Responsable du diplôme universitaire d'occlusodontologie et de réhabilitation de l'appareil manducateur,
- Lauréat de l'Université Paul Sabatier.

Nous vous sommes très reconnaissants d'avoir accepté de faire partie des membres de ce jury. Nous souhaitons vous remercier pour votre disponibilité, votre patience et ce que vous nous avez apporté tout au long de nos études. Veuillez trouver ici l'expression de notre gratitude et de nos sentiments les plus sincères.

Table des matières :

Introduction p.12

1. La zircone p.13

1.1. Historique ***p.13***

1.2. Structure de la zircone ***p.15***

1.3. Caractéristiques ***p.16***
1.3.1 Origine p.16
1.3.2. Propriétés p.17
1.3.2.a. Propriétés mécaniques p.17
1.3.2.b. Propriétés biologiques p.18
1.3.2.c. Zircone et esthétique p.19
1.3.2.d. Radio opacité p.19

1.4. Elaboration
1.4.1. La conception et fabrication assistées par ordinateur (CAO FAO) p.20
1.4.2. Restaurations à base de zircone p.20
1.4.3. La raison du choix p.20

1.5. Contre indications ***p.21***

2. Adhésion de la zircone aux tissus dentaires p.22

2.1. Les ciments de scellement : leurs interactions avec la zircone ***p.23***

2.1.1. Les ciments au phosphate de zinc ***p.23***
2.1.1.1. Composition p.23
2.1.1.2. Mécanisme de prise p.24
2.1.1.3. Facteurs de risque p.24
2.1.1.4. Propriétés p.24
2.1.1.5. Effet piston p.24
2.1.1.6. Avantages p.25
2.1.1.7. Inconvénients p.25
2.1.1.8. indications p.25

2.1.2. Les ciments polyacrylates ou polycarboxylates ***p.25***
2.1.2.1. Composition p.26
2.1.2.2. Mécanisme de prise p.26
2.1.2.3. Propriétés p.26
2.1.2.4. Avantages p.26
2.1.2.5. Inconvénients p.26
2.1.2.6. Indications p.26

2.1.3. Les ciments verres ionomères (CVI) ***p.27***
2.1.3.1. Composition p.27
2.1.3.2. Propriétés p.27

2.1.4. Les ciments verres ionomères modifiés par adjonction de résine (CVI MAR) p.28
2.1.4.1. Composition p.28
2.1.4.2. Mécanisme de prise p.29
2.1.4.3. Propriétés p.29

2.1.5. Conclusion / Scellement de la zircone ***p.30***

2.2. Les composites de collage ***p.35***

2.2.1. Les colles sans potentiel adhésif ***p.35***
2.2.1.1. Traitement des surfaces dentaires p.35
2.2.1.1.1. Les systèmes adhésifs précédés d'un mordançage préalable p.36
2.2.1.1.2. les systèmes adhésifs auto-mordançants p.38
2.2.1.2. Formation des interfaces émails/système adhésif et dentine/système adhésif p.39
2.2.1.2.1. Interface émail/système adhésif p.39
2.2.1.2.2. Interface dentine/système adhésif p.39
2.2.1.3. Traitement de surface des éléments à coller p.39
2.2.1.3.1. Le sablage p.39
2.2.1.3.2. Le traitement chimique p.40

2.2.2. Les colles avec potentiel adhésif : exemple du Panavia V5 ***p.40***

2.2.3. Les colles auto-adhésives ***p.41***

2.2.4. L'importance des monomères fonctionnels ***p.42***
2.2.4.1. Adhésion aux tissus dentaires p.42
2.2.4.2. Adhésion à la zircone p.43
2.2.4.3. Interactions d'un système de collage p.43

3. Conclusion **p.45**

4. Références bibliographiques **p.46**

5. Table des illustrations **p.52**

INTRODUCTION :

Depuis plusieurs décennies, il existe une volonté de la part des patients et des praticiens, de développer la réalisation de reconstitutions dentaires dépourvues de métal. Ceci a conduit à ce qu'on pourrait appeler aujourd'hui « l'ère du tout céramique ».
Déjà utilisée dans le domaine orthopédique pour ses excellentes propriétés mécaniques et biologiques, la zircone est vite devenue un matériau répondant aux nouvelles attentes du secteur odontologique.
Des interrogations subsistent cependant. En effet, d'une part sa grande opacité rend difficile son intégration esthétique, en particulier dans les secteurs antérieurs.
C'est pour cela qu'elle a été utilisée pendant de nombreuses années en tant qu'armature, recouverte d'une couche de céramique cosmétique s'intégrant mieux au sourire. Mais l'apparition fréquente d'écaillage de la couche de céramique de recouvrement (phénomène aussi appelé « chipping ») a remis en cause son utilisation en tant que matériau d'armature.
D'autre part, sa composition permet-elle de réaliser un collage des tissus dentaires ?

Nous souhaitons donc développer des prothèses fixes uniquement constituées de zircone, avec toutefois une amélioration du rendu esthétique. Le récent développement des reconstitutions de zircone dite cubique évolue en ce sens.
En plus d'être adaptées aux nouvelles méthodes de CFAO (Conception et Fabrication Assistée par Ordinateur) qui permettent notamment de diminuer son temps de production, son faible coût de fabrication la rend plus abordable pour les patients, contrairement aux autres reconstitutions de type céramo-céramiques, qui sont généralement plus onéreuses.

Dans la première partie de ce propos, nous présenterons les propriétés de la zircone utilisée en odontologie.
Dans un second temps, nous détaillerons le phénomène d'adhésion de la zircone aux tissus dentaires par le biais de deux agents : le ciment et la colle.
Enfin, nous tenterons de déterminer quelle technique, et donc quel matériau de collage est le plus efficace.

1. LA ZIRCONE :

1.1. Historique :

Le nom du métal zirconium vient de l'arabe « zargon » qui fait référence à sa couleur dorée.
Résidant à la 11e place de l'ordre d'abondance des éléments de la croute terrestre, la zircone se trouve à l'état naturel sous forme de zircon. Ce solide terrestre est un des plus anciens, il a été retrouvé des morceaux d'un cristal de zircone datant de 4,4 milliards d'années. Il a aussi été utilisé dans la confection de joyaux dans l'Antiquité.
En 1789, un chimiste allemand, Martin Heinrich Klaproth, après chauffage de pierres précieuses, a produit un oxyde métallique, le zirconium. Il n'est isolé qu'en 1824 par Jacob Berzelius sous forme de métal (1).
En 1892, Joseph Baddeley découvre le premier gisement de ce minerai rare à l'état naturel, au Sri Lanka, lui donnant son nom : la Baddeleyit.
Le zirconium se présente de façon majoritaire sous la forme de silicate de zirconium $ZrSiO_4$ (sable d'Avit), et très peu sous la forme d'oxyde (baddeleyit).
En 1925, Van Arkel et De Boer développent un procédé de décomposition de iodure de zirconium pour obtenir de la zircone à l'état pur. Grâce à sa résistance mécanique importante mais aussi à sa résistance à la corrosion, l'amiral Rickover équipera en 1949 les sous marins nucléaires d'alliages de zircone.
Le développement de la zircone sera étroitement lié à celui de l'énergie nucléaire, de part son utilisation dans le programme « Atom for peace ».
Aujourd'hui, pour répondre à la demande mondiale industrielle, on utilise du sable zirconifère Australien, constitué de 67% de silicate de zirconium, qui sera ensuite purifié pour obtenir de l'oxyde de zirconium (93,7%).
Bien que la zircone de qualité inférieure soit utilisée en très grande quantité comme abrasif, des céramiques en zircone résistantes à l'usure sont utilisées pour la fabrication de pièces fonctionnant dans certains environnements : colorants d'extrusion, vannes d'orifices pour moteur a combustion, lames en zircone pour couper le kevlar etc. Sa conductivité ionique à haute température permet à la zircone de jouer le rôle d'électrolytes solides dans les piles à combustibles et les capteurs d'oxygène.
La bonne stabilité chimique et dimensionnelle de la zircone, ainsi que sa résistance mécanique, sa ténacité, associées à un module de Young de même ordre de grandeur que celui des alliages d'acier inoxydable, ont été l'origine de leur intérêt dans la fabrication de biomatériaux céramiques.

C'est en 1929 que Ruff et ses collaborateurs (2) ont démontré que l'ajout d'oxydes « stabilisants », tels que l'oxyde de calcium, de magnésium, de cérium et d'yttrium, à la zircone pure, permettait de générer des matériaux multiphases connus sous le nom de zircone partiellement stabilisée (PSZ). Leur microstructure à température ambiante était représentée par une phase cubique majoritaire, avec des précipités de zircone monoclinique et tétragonale en phases mineures, au niveau des joints des grains de matrice cubique. Garvie et Nicholson (3) ont montré que la résistance mécanique de la zircone partiellement stabilisée (PSZ) était améliorée par une distribution homogène et fine de zircone monoclinique au sein de la matrice cubique.

La première proposition d'utilisation d'oxyde de zirconium (ZrO2) à des fins médicales vient d'Helmer et Driskell en 1969 (4), et concernait les applications orthopédiques. Le ZrO2 a été proposé comme nouveau matériau pour le remplacement de prothèse de hanche à la place du titane aluminium.

Après des études sur le fémur du singe qui n'ont révélé aucune réaction indésirable après la mise en place de ZrO2 les recherches orthopédiques se sont alors orientées sur le comportement mécanique de la zircone, son usure, et son intégration avec les os et les muscles, in vivo.
Avant 1990, de nombreuses études ont été réalisées, dans lesquelles la zircone était testée sur les os et les muscles, et ne révélait pas d'effet indésirable. Au cours des années suivantes, les recherches se sont concentrées d'avantage sur la céramique zircone associée à l'yttrium, caractérisée par des microstructures à grains fins connues sous le nom de polycristaux de zircone tétragonale (TZP). Ces TZP deviendront plus tard les matériaux choisis par la quasi totalité des fabricants et des chirurgiens, dans l'implantation de rotules à billes en zircone

	Unités	Alumine	Zircone partiellement stabilisée à la magnésie (MgO PSZ)	Zircone partiellement stabilisée à l'yttrium (Y-TZP)
Composition chimique		99.9 % Al_2O_3 + MgO	ZrO_2 + 8/10 mol MgO	ZrO_2 + 3 mol Y2O3
Densité	g/cm³	> 3.97	5.74-6	> 6
Porosité	%	< 0.1	-	< 0.1
Résistance à la flexion	MPa	> 500	450-700	900-1200
Résistance à la compression	MPa	4100	2000	2000
Module de Young	GPa	380	200	210
Ténacité K	MPa/m	4	7-15	7-10
Coeff. de dilatation thermique	K^{-1}	8×10^{-6}	$7\text{-}10 \times 10^{-6}$	11×10^{-6}
Conductivité thermique	$W.m.K^{-1}$	30	2	2
Dureté	HV 0.1	2200	1200	1200

Tableau 1 : caractéristiques de certaines céramiques pour application médicale (1).

Depuis le premier implant (Sigma) entièrement en oxyde de zirconium, de nombreuses études in vitro ont également été réalisées sur le comportement cellulaire de la zircone, et ont démontré son manque de cytotoxicité (5).
Des résultats incertains ont été signalés au sujet des poudres de zircone qui généraient une innocuité, probablement due a l'hydroxyde de zirconium, qui n'est plus présent après le frittage (passage de poudre à cristal).
Après étude de la mutagénicité, Silva et Covacci (6) ont tout deux indiqué que la zircone ne générait pas de mutations du génome cellulaire. En effet, l'oxyde de zirconium crée moins de réactions phlogistiques (de combustion) dans les tissus que d'autres métaux, comme le Titane (7). Ce résultat est confirmé par une étude sur les tissus mous péri implantaires entourant les capsules formées autour d'éléments en zircone par rapport à celles autour d'éléments en titane. L'infiltrat inflammatoire, la densité de micro vaisseaux et l'expression de facteurs de croissance vasculaires étaient plus élevés autour des capsules de titane.
La couronne en zircone, elle, est utilisée pour la première fois en 1998 dans l'université de médecine dentaire de Zurich.

En parallèle de ces avancées importantes, le développement de la zircone en tant que matériau d'ingénierie a été marqué par Garvie (8) dans l'article « céramic steel », qui a

montré comment tirer le meilleur parti de la transformation de la phase T-M dans PSZ en améliorant la résistance mécanique et la ténacité des céramiques en zircone. En effet, il a observé que les précipités métastables tétragonaux finement dispersés dans la matrice cubique pouvaient être transformés en phase monoclinique lorsque une fissure avançait dans le matériau. De ce fait, la contrainte sera associée à la dilatation (due a la transformation T M qui agit en opposition à la contrainte, par l'énergie apportée de la contrainte qui est donc utilisée pour la transformation et la dilatation du volume), générant un « arrêt » de la fissuration. On obtient donc une amélioration de la dureté.
Le développement de tels précipités métastables tétragonaux peut être obtenu par l'addition molaire d'environ 8% d'oxyde de magnésium, à l'oxyde de zirconium. Cela permet ainsi de contrôler le vieillissement du matériau.
La PSZ peut aussi être obtenue avec l'addition d'oxyde d'yttrium.

Dès lors, Rieth et associés (9), ainsi que De Gupta (10) ont démontré la possibilité d'obtention de céramiques formées à température ambiante avec une phase tétragonale uniquement, (appelée TZP), constituée de grains tétragonaux de plusieurs centaines de nanomètres, associés à 2/3% de moles de YO3 (l'oxyde d'yttrium est ici le stabilisateur).

La quantité de phase tétragonale à température ambiante et donc les propriétés mécaniques du TZP dépendent donc de la taille des grains, de la teneur en yttria et du degré de contrainte exercée.

1.2. Structure de la zircone :

La zircone est un polymorphe bien connu qui se présente sous forme de zircone pure monoclinique (M) à température ambiante.

Les cristaux de zircone peuvent être organisés en trois configurations différentes :
- forme monoclinique M : jusqu'a 1170° le zircone est stable sous cette forme. En effet sa structure cristalline est composée de tétraèdres à côtés parrallélépipédiques.

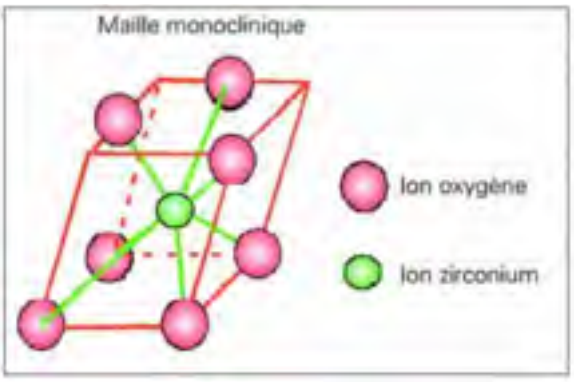

Figure 1 : Maille monoclinique (d'après MAHIAT , 2006)

- forme tétragonale : lors de l'augmentation de la température, la zircone s'organise en structure métastable (de 1170° à 2370°), contenant des cristaux tétragonaux à angles droits.

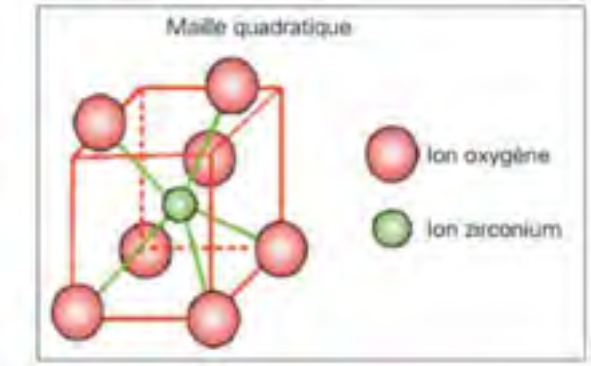

Figure 2 : maille quadratique ou tétragonale (d'après MAHIAT 2006)

- forme cubique : a partir de 2370° : apparition des cristaux cubiques permettant le maintien de la phase jusqu'au point de fusion (2690°). Ce changement d'état peut être à l'origine de fissures et donc de contraintes exercées sur la zircone, modifiant ses propriétés mécaniques.

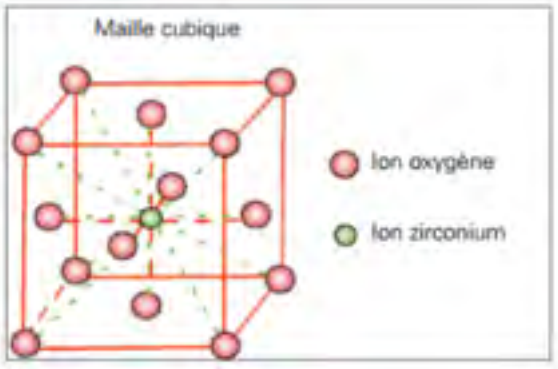

Figure 3 : maille cubique (MAHIAT , 2006)

1.3. Caractéristiques :

Les céramiques dentaires les plus utilisées sont les matériaux à base de silice, de leucite, de disilicate de lithium, d'alumine et de zircone. Actuellement les céramiques à base de zircone sont les plus étudiées de par leur développement dans l'utilisation clinique.

1.3.1. Origine :

A l'état naturel, la zircone est extraite à partir de deux minéraux :
- le zircon ($ZrSiO_4$, silicate de zirconium) qui représente la source principale. Il est retrouvé sous forme de sable, notamment en Australie, sur le littoral nord américain et sud africain. Ce sable zirconifère permettra l'obtention de zircone, par un procédé de purification.
- la baddeleyit ou brasilit, minerai très rare, dont la quantité est largement insuffisante pour permettre le développement industriel de la zircone.

1.3.2. Propriétés :

La zircone (dioxyde de zirconium ZrO2, numéro atomique 40 dans le tableau de Mendeleïev), est une structure polycristalline pure, ne contenant aucune phase vitreuse. En effet, ses cristaux sont hautement condensés par frittage, qui permet l'agglomération et donc condensation de poudre, grâce à la chaleur. Ce frittage lui confère sa grande densité.

1.3.2.a. Propriétés mécaniques :

Les propriétés mécaniques de la zircone dépendent de la phase sous laquelle elle est présentée (comme nous en avons parlé dans le sous chapitre structure) et sont les plus importantes lors de la phase tétragonale.
Dans cette phase, nous parlons de zircone partiellement stabilisée. Elle présente une propriété physique intéressante : « le renforcement par micro fissuration », qui est liée à la différence de volume entre la phase monoclinique, plus volumineuse de 3 à 5% que la phase tétragonale. Lors d'une contrainte appliquée et donc d'un apport d'énergie, la phase tétragone se transforme instantanément en phase monoclinique stable et plus volumineuse, ainsi, l'énergie de propagation de la fissure est absorbée et la fissuration « stoppée » par l'augmentation du volume de la zircone monoclinique.
Ce procédé donne à la zircone une importante ténacité, bien supérieure à celle des vitro céramiques (15 MPa pour 1MPa).
Egalement appelée « acier céramique » (selon Garvie en 1975), ses propriétés mécaniques sont similaires à celles de l'acier inoxydable : sa résistance à la traction peut atteindre 900-1200 MPa et sa résistance à la compression est d'environ 2000 MPa (1).
Les contraintes cycliques sont également bien tolérées par ce matériau.
Elle présente des propriétés optimales pour son utilisation clinique dans la cavité buccale : outre la ténacité, elle présente une bonne résistance à la fatigue, ainsi qu'une faible usure.
En mélangeant le dioxyde de zirconium avec d'autres oxydes métalliques, tels que l'oxyde de magnésium, l'oxyde de calcium ou l'oxyde d'yttrium, on obtient une grande stabilité moléculaire.

La zircone stabilisée à l'yttrium, également appelée polycristal de zircone tétragonale (TZP) est actuellement la combinaison la plus utilisée et étudiée.

Les 3 phases susmentionnées sont présentes dans un cristal commun de ZrO2.
Chaque force exercée à la surface de la zircone provoque une variation volumétrique du cristal où la contrainte est appliquée. En effet, quand une contrainte est exercée à la surface, la fissuration crée une transition T-M (forme tétragonale à monocyclique). Cette modification cristalline est suivie d'une dilatation qui scelle la fissure.
Le ZrO2 stabilisé a l'yttrium présente de meilleures propriétés mécaniques que d'autres combinaisons, bien que son frittage soit plus difficile, il s'agit du type principal de zircone utilisé dans le domaine médical. On parle de zircone Y-TZP.
La poudre d'oxyde de zirconium est mise en forme avant frittage : l'incorporation d'éléments minéraux et organiques est indispensable avant l'application de la pression isostatique, qui peut atteindre 3000 bars. Ce procédé permet éliminer tout espace entre les grains et de densifier au maximum le matériau.
Le frittage (vers 1000°) confère au matériau une dureté suffisante permettant ensuite l'usinage aisé, sans perte de ses propriétés.

Il existe un phénomène de dégradation à basse température appelé « vieillissement ». L'eau et les solvants non aqueux peuvent induire la formation d'hydroxydes le long d'une fissure, accélérant la réduction de la résistance, de la ténacité et de la densité, générant donc une défaillance de la restauration (11, 12, 13). Kosmac et al (14) ont confirmé cette observation et ont signalé une réduction de la résistance moyenne et de la fiabilité de l'oxyde de zirconium après broyage.
La complication la plus fréquente observée dans les restaurations à base de zircone était une fracture de la céramique cosmétique, se manifestant cliniquement par des fractures par écaillage. (15).
Une perte de matériau de revêtement peut résulter d'une altération de la structure cristalline de la surface de zircone au cours du processus de revêtement (abrasion par particules), notamment par modification des coefficients de dilatation thermique (16).
Dans le but d'éviter les fractures de ces restaurations, il est possible de s'orienter vers la fabrication de restauration zircone monobloc pure, permettant l'augmentation de la stabilité mécanique (17).

1.3.2.b. Propriétés biologiques :

La biocompatibilité de la zircone (18) in vitro est évaluée à l'aide d'une culture cellulaire qui interagit in vivo avec le matériau. La zircone est actuellement utilisée comme tête de rotule fémorale et est en contact in vivo avec les tissus mous et le sang. La plupart des auteurs ont testé cette céramique avec des fibroblastes ou des cellules sanguines.

—> Essais in vitro :
Des poudres de zircone et d'autres céramiques ont été testées sur différentes lignées cellulaires.
Il a été observé que la zircone n'avait non seulement aucun effet cytotoxique au contact des fibroblastes en co culture (19, 20), mais aussi qu'il se générait une adhésion et une propagation des fibroblastes sur cette zircone.
De façon plus globale, il a été conclu que les céramiques et leurs produits ne présentaient aucun effet toxique sur les cultures de cellules, même au contact de cellules sanguines, et d'ostéoblastes.
Des tests de carcinogénicité et de téra-génicité ont été réalisés par Satoh et Niwa (21), présentant des résultats négatifs (absence d'aberration chromosomique dans les cellules co-cultivées).
Nonobstant ces conclusions positives, il est nécessaire de comprendre que les tests in vitro sont influencés par plusieurs caractéristiques, tels que la forme physique du matériau, la surface réactive, la composition chimique, le taux d'impuretés, ainsi que les conditions cellulaires de l'essai. Il est donc indispensable de réaliser des essais in vivo.

—> Essais in vivo :
La biocompatibilité de la zircone est étudiée in vivo par Helmer et Driskell. Ils démontrent l'absence de réactions tissulaires indésirables après implantation de la zircone dans les tissus mous et osseux de singes durant plusieurs années.
En 1972, Hulbert et associés (22) implantent des disques d'alumine, de titane et de zircone associés au calcium à chaque fois, de 50-150 microns, dans les muscles de lapin. L'analyse histologique de tous les matériaux testés 9 mois après l'opération n'a révélé aucun signe d'effet toxique, immunitaire ou carcino-génétique.
Les résultats prometteurs sur les réactions biologiques à la zircone, associés aux résultats positifs sur les tests d'usure et les propriétés mécaniques, ont définitivement lancé la recherche sur la zircone, et son utilisation.

Aujourd'hui, nous pouvons observer qu'il existe un accord général sur l'absence d'effets toxiques locaux ou systémiques après l'implantation de zircone dans les os, les muscles, ni après son injection. Il se crée même une interface entre le matériau et l'organisme, signe de son intégration et de sa biocompatibilité.

En ce qui concerne la santé parodontale, aucune des études n'a rapporté de différence ou de modification de l'état biologique des tissus mous et durs autour des restaurations en zircone. Après exploration de la biocompatibilité de la zircone, aucun exemple d'inflammation gingivale ou parodontale n'a été démontré (23).
En tant que matériau de pilier d'implant, la zircone a été introduite en 1996. Des essais cliniques controlés randomisés comparant les piliers zircone et titane sur 40 implants simples ont été publiés (24). Les deux matériaux ont présenté des taux de survie de 100% ainsi que des résultats biologiques et esthétiques similaires.

1.3.2.c. Zircone et esthétique :

La zircone a une couleur semblable à celle des dents, mais est aussi opaque. Cette opacité peut être un avantage pour le chirurgien dentiste et le prothésiste : lorsqu'une dent dyschromiée ou un inlay core métallique doit être recouvert, la zircone permet de dissimuler cet aspect. Cependant, une translucidité peut être nécessaire. Dans ce cas, elle sera obtenue avec d'autres matériaux céramiques tels que l'alumine ou le disilicate de lithium.
Une évaluation de la teinte et de la transparence des dents naturelles permet de sélectionner un système céramique approprié. Si la zircone est choisie, un choix pré-opératoire entre différents noyaux colorés de zircone est réalisé.

Il est important de noter que la translucidité des couronnes céramiques à base de zircone serait inférieure à celle des vitrocéramiques à base de disilicate de lithium (25, 26). La zircone In-Ceram (VITA), qui est à base d'oxyde d'aluminium et contient 35% d'oxyde de zirconium, présente une translucidité relativement faible, égale à celle des couronnes en céramo-métal (27). Nous sommes donc loin d'un résultat esthétique optimal, comme obtenu avec des céramiques frittées à 99,9% d'oxyde d'aluminium (Procera AllCeram de Nobel Biocare), ou des vitrocéramiques au disilicate de lithium (Ivoclar Vivadent), ces dernières évoluant en 2005 vers l'Emax Press (Ivoclar Vivadent) détenant des propriétés mécaniques et une translucidité améliorées (28, 29). La zircone à base d'alumine et la vitrocéramique possède donc une translucidité moyenne élevée mais des propriétés mécaniques inférieures à celles de la zircone (30).
La transmission de la lumière à travers Y-TZP varie en fonction de la composition et de l'épaisseur de la zircone, ainsi que des caractéristiques physiques et du degré de glaçage de la céramique cosmétique (62). L'utilisation de différentes céramiques zircones de compositions chimiques différentes ainsi que l'agent de collage utilisé peuvent influer sur le résultat esthétique clinique.

1.3.2.d. Radio-opacité :

La radio opacité de la zircone est très utile pour contrôler l'adaptation marginale par évaluation radiographique, notamment lors de préparations intra sulculaires.

1.4. Elaboration :

1.4.1. La conception et fabrication assistées par ordinateur (CAO FAO) :

La zircone utilisée en dentisterie est fabriquée de deux manières différentes en utilisant la technologie CAO FAO (conception et fabrication assistées par ordinateur) :

- fraiser le bloc de zircone entièrement fritté sans distorsion (retrait) vers la structure finale —> les inconvénients sont la grande usure des outils de meulage (fraises) et le nombre de défauts lors de l'usinage pouvant réduire la fiabilité mécanique de la structure
- fraiser le bloc de zircone pré fritté pour atteindre ses propriétés mécaniques finales après frittage, ce qui produit un retrait structurel qui peut être partiellement compensé au stade de la conception.

Ces deux processus comportent trois étapes principales : l'acquisition des données numériques, le traitement/conception informatique, et la fabrication de la structure.

1.4.2. Restaurations à base de zircone :

Malgré tout, les restaurations à base de zircone les plus usitées ont une infrastructure en zircone, et un revêtement en céramique pour un joint et une esthétique anatomique plus adéquats. Les infrastructures de zircone peuvent être stratifiées de deux manières principales :

- la technique de stratification traditionnelle
- le pressage à chaud.

Les deux méthodes nécessitent une sorte de liaison céramique-zircone. En effet, certaines études ont observé un échange de certains éléments chimiques à l'interface (32, 33). Par conséquent le verrouillage micro ou nano mécanique est considéré comme le mécanisme principal de l'adhésion de la zircone sur la céramique (34).
A partir de cette base, le sablage à la surface de la zircone avant la stratification de la céramique ou le collage, semble être la méthode adéquate pour favoriser l'emboîtement mécanique (à pression modérée 0,4MPa environ) et une petite taille de particules (35). De plus, il a été suggéré que les apprêts et les revêtements améliorent le mouillage et la liaison a la zircone (36).

1.4.3. La raison du choix :

L'une des principales raisons d'introduire des restaurations monolithiques en zircone, est le taux important de fractures de céramiques lors de restaurations avec infrastructure en zircone (6 à 25% après 3 ans). Des études ont suggéré plusieurs causes possibles d'échec de la céramique sur les restaurations à base de zircone (37, 38, 39, 40, 41).
Le déséquilibre de certaines propriétés mécaniques et thermiques, telles que la ténacité, la résistance à la flexion, le coefficient de dilatation thermique et le module d'élasticité, affecte la liaison entre la céramique et la zircone.
Des études montrent que le mode de rupture change en fonction de la résistance de la céramique, ce qui amènera à l'utilisation d'un matériau à la flexion élevée (>300 MPA) pour améliorer la fiabilité des restaurations à base de zircone.
Lors du refroidissement, la céramique cosmétique va passer d'un état viscoélastique à une forme solide. En effet, après le frittage (donc la compaction à chaud), le refroidissement peut générer des contraintes résiduelles et donc influer sur la résistance de la céramique, ainsi que sur l'intégration de l'interface.

Par conséquent, la plupart des fabricants recommandent les processus de refroidissement lent, pour améliorer la résistance au mouillage et l'adhérence entre zircone et céramique.

1.5. Indications et contre-indications :

Un matériau est indiqué lorsqu'il répond à deux paramètres essentiels : l'esthétique doit être satisfaisant et les propriétés mécaniques très bonnes.
Selon Fradeani et Barduci (42) la zircone est indiquée dans le cas de reconstitutions unitaires ainsi que dans la réalisation et conception de bridges allant jusqu'à 14 éléments. Lelièvre (2009) précise à son tour que les bridges en armature zircone sont indiqués jusqu'à 2 intermédiaires.
La zircone est parfaitement indiquée dans les secteurs postérieurs, de par sa ténacité et sa résistance à la fatigue notamment, ce qui lui permet de répondre favorablement aux nombreuses sollicitations masticatoires. Cependant, sa translucidité plus faible par rapport à l'alumine lui réserve une utilisation limitée en antérieur, ou du moins peu privilégiée, excepté dans un cas précis. En effet, au niveau du secteur antérieur, dans le cas de piliers dyschromiés porteurs d'inlay core ou d'amalgames très volumineux, sa faible translucidité lui donne un net avantage et permet de masquer ces dents supports.

La zircone présente également des contre-indications communes à toutes les céramiques (43 et HAS) :
- les parafonctions : lors de présence de restaurations céramo-métalliques, la zircone entraine la création de micro-traumatismes ainsi qu'un écaillage de la céramique, pouvant aller jusqu'à la fracture de l'élément prothétique, et parfois même de la dent support. Il est donc absolument nécessaire d'équilibrer les restaurations prothétiques, et donc d'éliminer les surocclusions.
- le bruxisme : contre indication totale,
- le manque de hauteur coronaire : en effet, une épaisseur de zircone suffisante est absolument nécessaire dans la réalisation de prothèses fixées unitaires et plurales. Le manque d'épaisseur peut entrainer une fracture du matériau. Cette contre-indication reste partielle, car il est toujours possible de réaliser des élongations coronaires pour gagner de la hauteur.

2. L'ADHESION DE LA ZIRCONE AUX TISSUS DENTAIRES :

La pérennité en prothèse fixée dépend de multiples facteurs, dont la taille, l'ajustage de la pièce prothétique et surtout la jonction dento-prothétique qui est le maillon faible de la chaine. Le choix du matériau est donc réalisé en fonction de l'habitude du praticien, mais aussi de la situation clinique.
Il existe 2 interfaces :

- l'interface dent / matériau d'assemblage
- l'interface matériau d'assemblage / zircone (prothèse)

Nous avons deux sortes de recherche d'adhésion en prothèse fixée.

- La première se fait par **microclavetage.** Lorsqu'un produit n'a aucune affinité pour le support : nous parlons donc ici de certains ciments de scellement. Il n'a aucune affinité pour la préparation et l'intrados de la prothèse. Le ciment va pénétrer dans les irrégularités de l'intrados de la prothèse et des préparations dentaires par un microclavetage, assurant la rétention.

- Le second type d'adhésion est le **collage**, où le produit réagit avec le support. En effet, il y a une interaction chimique entre la préparation et l'intrados de la prothèse. Il est donc nécessaire de bien faire la distinction entre le scellement et le collage.

Avec le temps, il sera probable de rencontrer deux phénomènes qui provoqueront sur le moyen et long terme, une perte d'adhésion. La perte de rétention est la première étape du descellement de la prothèse. Elle générera une percolation qui engendrera elle-même une perte d'herméticité. Ses deux paramètres sont les « symboles » de l'échec en prothèse fixée.

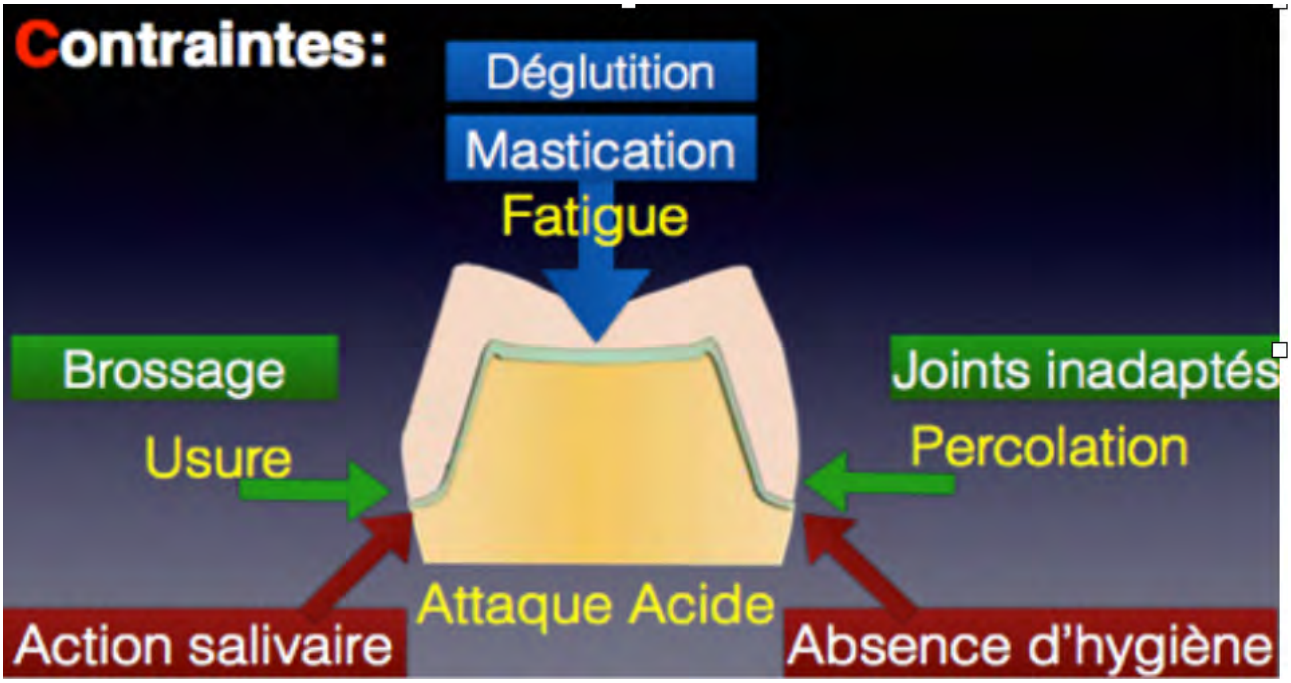

Figure 4 : Schéma des forces et effets exercés sur le joint dentoprothétique au cours du temps.

2.1. Les ciments de scellement : leurs interactions avec la zircone :

La céramique zircone, réalisée par CFAO, est composée uniquement d'une phase cristalline, sans phase vitreuse. Elle n'est donc que peu sensible au mordançage, voire pas du tout, et ne peut donc pas être facilement assemblée par collage. L'assemblage des couronnes à armature zircone est donc fréquemment réalisé à l'aide de ciments de scellement conventionnels ou de manière préférentielle avec un ciment modifié plus « adhésif ». Ces ciments de verre ionomère (CVI) ou ciments de verre ionomère modifié par adjonction de résine (CVIMAR) offrent un bon compromis entre facilité de mise en oeuvre clinique et qualité de scellement (44 à 49).

Il existe donc différents ciments qui permettront le scellement de prothèses fixées en zircone (50, 51) :

2.1.1. Les ciments au phosphate de zinc ou oxyphosphate de zinc (51) :

Ce sont les plus anciens des ciments de scellement, existant depuis plus de 100 ans.
Il en existe 2 types :
- type 1 : grains fins : 25 microns, permettant le scellement des pièces coulées de précision
- type 2 : grains moyens : 40 microns, pour tous les autres usages.
Chaque type est divisé en 2 classes :
- classe 1 : prise rapide
- classe 2 : prise normale

Le plus connu est le « Crown and bridge » de Dentsply.

2.1.1.1. Composition :

Ces ciments sont obtenus par mélange extemporané d'une poudre et d'un liquide.
La poudre, de couleur jaune, est essentiellement composée :
- d'oxyde de zinc ZnO (88%),
- de magnésie ou d'oxyde de magnésium MgO (1,5 à 10%) pour augmenter la résistance à la compression,
- de silice ou oxyde de silicium SiO2, en petite quantité (1%),
- de sulfate de baryum SO4Ba et d'oxyde de rubidium R2B2O3 ou de bismuth Bi2O3

Cette poudre est soumise à un frittage (elle est chauffée à une température entre 1000 et 1400°) qui permet une diffusion des composants à l'état solide, puis sera à nouveau pulvérisée pour ramener les dimensions des grains au dessous des 20 et 40 microns.

Le liquide, incolore, est formé par :
- 66% d'acide phosphorique H3PO4, dont les 3/4 sont sous forme libre (milieu acide) et le 1/4 est lié (phosphate d'aluminium permettant de retarder la prise)
- 33% d'eau : la teneur en eau contrôle la dissociation ionique de l'acide et donc la vitesse de réaction.

2.1.1.2. Mécanisme de prise :

La réaction de prise correspond à une action entre un liquide et un solide. Ce sont les régions superficielles du solide qui entrent en réaction, la partie interne restant souvent inattaquée. L'action de l'acide phosphorique que la poudre se traduit par la formation de divers phosphates hydratés. Il existe trois étapes lors de la réaction de prise :

$$ZnO + 2\ H_3PO_4 \longrightarrow Zn(H_3PO_4), H_2O$$
$$ZnO + H_3PO_4 + 2\ H_2O \longrightarrow ZnHPO_4, 3\ H_2O$$
$$ZnO + 2\ H_3PO_4 + H_2O \longrightarrow Zn_3(PO_4)_2, 4\ H_2O$$

L'action des phosphates forme un feutrage de cristaux qui provoquent la prise en masse et le durcissement ultérieur du ciment. La substance après prise est donc caractérisée par une hétérogénéité des particules solides : en effet, on obtient des grains de ZnO et Mg autour desquels des phosphates caractérisent la liaison.
La prise est exothermique (4 à 10°).
Le temps de prise est inférieur à 2 minutes 20 pour la classe 1, et entre 4 minutes 30 et 8 minutes 30 pour la classe 2.

2.1.1.3. Facteurs de prise :

- la température de frittage (la réactivité diminue avec la température)
- la température (le temps de prise augmente quand la température diminue)
- la granulométrie (plus elle est fine, plus la réaction est rapide)
- la vitesse d'incorporation (le temps de prise augmente lorsque la vitesse diminue)
- le rapport poudre/liquide (le temps de prise augmente quand la quantité de liquide diminue)
- la teneur en H_2O : la vitesse de prise est très sensible a cette teneur, soigneusement réglée par le fabricant
- le pH du liquide.

2.1.1.4. Propriétés :

Les phosphates de zinc sont utilisés comme ciment de scellement d'usage ou comme obturation provisoire. Ils possèdent une faible solubilité dans l'eau (0,005 à 0,3%), sont opaques et ne peuvent être utilisés comme ciment esthétique, malgré leur stabilité de volume remarquable.
Leur pH est acide (3 mais tend vers neutralité, permettant une tolérance biologique si la pulpe est vivante). Ils sont dotés d'une bonne résistance à la compression (70-130 MPa) ainsi que d'une faible résistance à la traction. Leur conductivité thermique est faible, ce qui en fait de bons isolants sous les restaurations métalliques, mais leur conductibilité électrique peut, en milieu humide, créer des altercations marginales par passage du zinc en solution. Leur étanchéité est très bonne.

2.1.1.5. Effet piston :

Il faut disposer une portion minime de ciment dans l'intrados de la prothèse. La couronne réalisée par le prothésiste est normalement parfaitement adaptée à la préparation, avec un espace très fin résiduel qui correspondra à la place du ciment de scellement.

Si la quantité de ciment est trop importante, le joint sera mal adapté, et il y aura une surocclusion.
La meilleure « technique » est donc de ne rien mettre au niveau occlusal (ou bord incisal), mais d'appliquer le ciment sur les parois de la prothèse. Nous appelons cela l'effet piston. Par cet effet le ciment sera propagé au niveau de toutes les directions, sans surocclusion.

2.1.1.6. Avantages :

Nous avons un recul important sur ce ciment. C'est un ciment de référence. Sa manipulation est facile (si l'on respecte le mélange et les quantités), et son coût est très faible. Il possède un léger potentiel bactériostatique au départ (car le pH est acide dans un premier temps). Ses excès sont très facilement éliminés à la sonde, et sa prise est rapide.

2.1.1.7. Inconvénients :

Leurs faibles propriétés mécaniques sont leur inconvénient majeur, en plus de leur solubilité, les rendant sensibles à l'infiltration. Ils ne possèdent aucune qualité d'adhésion chimique aux tissus dentaires ou à la pièce prothétique (52). Il y a une adhésion purement mécanique, par microclavetage. De plus, ils sont irritants pour la pulpe dans un premier temps lors de l'application, de par leur pH très acide. Il faut éviter ce ciment si l'épaisseur de dentine résiduelle est très faible, même si le pH est rapidement tamponné.

2.1.1.8. Indications :

Ils sont très utilisés pour le scellement de couronnes et bridges céramo-métalliques (alliage précieux et non précieux) ainsi que pour la zircone. Leur temps de prise leur permet aussi d'être très utiles dans le scellement de bridges de grandes étendues. Le scellement d'inlay-cores métalliques est aussi souvent réalisé à l'aide de ces ciments.

2.1.2. Les ciments polyacrylates ou polycarboxylates :

Ils appartiennent à la famille des polyalkénoates.
Ils sont classés en 2 types :
- type 1 : pour scellement,
- type 2 : pour obturation.

L'opacité est comparable aux eugénolates, mais ils sont plus translucides.
Au moment de la prise, ils subissent une légère expansion qui est favorable.
La conductibilité thermique est très faible.
Les ciments polycarboxyliques possèdent un caractère thixotrope (comme des gels)
Adhérence à la dentine et à l'émail par le pouvoir chélateur des groupements carboxyles vis-à-vis du calcium.
Ces ciments présentent une action peu irritante pour la pulpe.
Ils ne sont pas utilisés comme ciment de scellement définitif, car leurs propriétés mécaniques sont moins bonnes que celles des phosphates de zinc, ni comme scellement provisoire de court terme.
En effet, on les utilise pour des provisoires de longue durée, lors de rehaussement d'occlusion ou de problèmes parodontaux importants.

2.1.2.1. Composition :
La poudre :
- Oxyde de zinc (ZnO) : 55 % à 90% (en proportions variables),
- Oxyde de Magnésium (MgO) : 1 à 5 %,
- Charges silicieuses (en proportions variables),
- 10 à 40 % d'oxyde d'aluminium Al2O3 (alumine),
Les oxydes sont préalablement calcinés et broyés pour diminuer leur réactivité.
- fluorure stanneux.

Le liquide est une solution visqueuse d'acide polyacrylique (40 %) et d'acide itaconique.

2.1.2.2. Mécanisme de prise :

Acide acrylique : CH2 = CH - COOH.
Grâce à la double liaison, la polymérisation s'effectue par réaction radiculaire et formation d'un polyacrylate de zinc. C'est une structure de type matrice à coeur, avec une matrice constituée par un gel de polyacrylate de zinc amorphe qui emprisonne de nombreuses particules d'oxyde de zinc qui n'ont pas réagi. Le ciment consiste donc en particules résiduelles d'oxyde de zinc reliées dans cette matrice amorphe.

2.1.2.3. Propriétés :

L'opacité de ces ciments est comparable à celle des eugénates mais plus translucide.
Leur résistance à la compression est bonne(70-130 MPa), mais leur résistance à la traction inférieure (7
MPa à 14 MPa). Il existe une légère expansion de prise favorable. Leur conductivité thermique est très faible, et possèdent un caractère thixotrope donnant un aspect visqueux.
Leur action est peu irritante pour la pulpe.

2.1.2.4. Avantages :

Les ciments polycarboxylates sont des acides faibles, générant donc moins d'irritation pulpaire, et donc une meilleure tolérance. C'est un avantage majeur.
De plus, les groupements carboxylates permettent une adhésion chimique aux tissu dentaires, aux alliages non précieux ainsi qu'à la zircone.

2.1.2.5. Inconvénients :

Les propriétés mécaniques ne sont pas assez importantes pour que ces ciments soient définitifs. De plus, leur temps de travail est court et leur temps de prise plus long, ce qui représente un double inconvénient car il est nécessaire de réaliser la préparation de façon rapide, et la réaction dure longtemps en bouche.
A cause de l'adhésion chimique, l'élimination des excès est plus compliquée que pour les phosphates de zinc.

2.1.2.6. Indications :

Ils sont donc indiqués dans le scellement provisoire de longue durée lors de réhabilitations importantes, notamment parodontales et occlusales.

2.1.3. Les ciments verres ionomères (CVI) :

Les ciments verres ionomères (53, 54, 55) sont des polyacrylates complexes ou polyalkénoates de verre.
Leurs propriétés sont comparables à celles des ciments polyacryliques. Les ciments à verre ionomère ont été également utilisés comme ciments de scellement en raison de l'adhérence de l'acide polyacrylique sur les tissus dentaires de base.
La force d'adhésion est comparable à celle de certains agents de collage dentinaire. L'adhérence est de 3,8 MPa pour l'émail et de 2,4 MPa pour la dentine. Elle est améliorée par mordançage (acide polyacrylique 40 % pendant 10 secondes puis rinçage à l'eau). L'adhérence est due aux interactions ioniques dipolaires (COOH) et aux liaisons métalliques plus fortes (Ca). Les CVI entraînent la chélation du calcium. L'adhérence serait mauvaise pour les alliages précieux et les céramiques.
Les ciments verres ionomères sont utilisés pour :
- le scellement : **type 1**
- les lésions cervicales et les érosions de classe V ou les bases intermédiaires : **type 2**,
- comme fond intermédiaire, dans la technique « sandwich » : **type 3**
- les fissures : **type 4**.

Le plus connu est le « Ketac cem » de 3M.

2.1.3.1. Composition :

La poudre :
- silice SiO_2 : 30 %
- alumine Al_2O_3 : 16 %
- cryolithe Na_3AlF : 5 %
- fluorure de calcium CaF_2 : 34 %
- trifluorure d'aluminium AlF_3 : 5 %
- phosphate d'alumine $AlPO_4$: 10 %

Le liquide est une solution aqueuse (50 %) copolymère d'acide polyacrylique avec, pour 45 à 50% de l'acide itaconique (durcisseur), de l'acide tartrique (accélérateur de la prise) et de l'acide maléique (durcisseur).

2.1.3.2. Les propriétés :

Elles sont comparables à celles des ciments polyacryliques.
Ils sont également utilisés comme ciments de scellement de part leur adhérence aux tissus dentaires grâce à l'acide polyacrylique. En effet, la force d'adhésion est comparable à celle de certains agents de collage dentinaire.
La conductibilité thermique est faible, et la solubilité est, comme les silicates, comprise entre 0,3 et 3% (faible).
Le pH est de 5,3.
Les propriétés optiques sont bien inférieures à celles des composites.
La résistance à la traction est bonne (13-17 MPa) ainsi qu'à la compression (130-200 MPa).

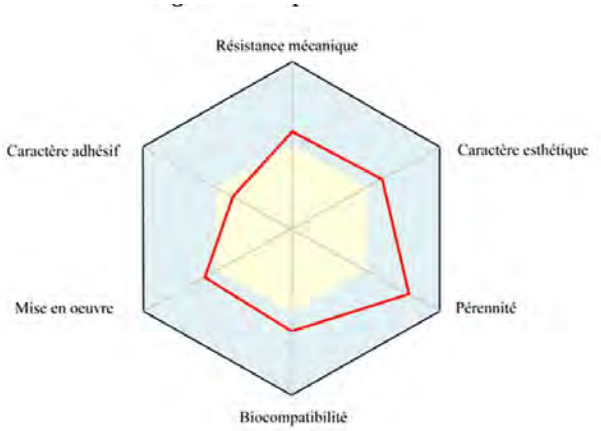

Figure 5 : phosphate de zinc

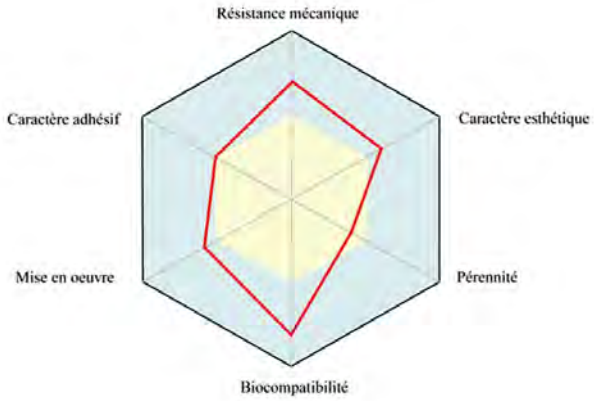

Figure 6 : ciments polycarboxylates de zinc

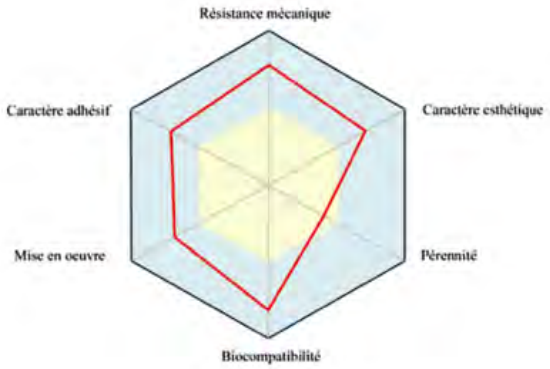

Figure 7 : Ciments de verre ionomères

2.1.4. Les matériaux hybrides : les CVIMAR :

Ils ont été introduits pour pallier aux défauts majeurs des CVI traditionnels :
- sensibilité à l'humidité et à la déshydratation,
- faibles propriétés mécaniques,
- difficultés de polissage,
- impossibilité de retouche dans la séance.

2.1.4.1. Composition :

Dans leur forme la plus simple, ils correspondent à un CVI modifié par l'incorporation de petites quantités de résine comme HEMA et BisGMA.
Dans leur forme plus complexe, les chaînes de polyacides ont été modifiées afin de présenter un site de polymérisation entre chaînes.

Leur composition typique est la suivante :
- acide polyacrylique ou acide polyacrylique greffé avec un site de réticulation,
- Une résine photoactivable telle que HEMA,
- Un verre de FAS (fluoro-alumino-silicate),
- De l'eau.

2.1.4.2. Mécanisme de prise :

Ces matériaux, parfois improprement appelés CVI photopolymérisables dans leur version dédiée à la dentisterie restauratrice, peuvent durcir sans activation lumineuse.
Les CVIMAR sont caractérisés par une double réaction de prise :
- une réaction acide-base identique à celle des CVI traditionnels,
- une réaction de polymérisation radicalaire initiée par la lumière (en dentisterie restauratrice) ou non (pour l'assemblage en prothèse).
La prise initiale du matériau est due à la polymérisation de la résine pendant que la réaction acide-base continue de s'opérer et contribue au durcissement final.
C'est pourquoi le terme CVI photopolymérisable pour désigner les CVIMAR n'est pas précis car il semble impliquer que la réaction acide-base peut être initiée par la lumière.
Le CVIMAR aura donc 2 matrices qui s'interpénètrent : la matrice de polyacrylate et la matrice résineuse. Il semble que la cohésion entre ces 2 matrices se fasse par la présence de liaisons hydrogène.

2.1.4.3. Propriétés :

La première propriété est leur adhésion aux tissus dentaires. La composante physico chimique de
l'adhésion des CVI traditionnels est toujours valable.
Pour les CVIMAR de restauration, le traitement de surface proposé reste l'acide polyacrylique. Notons que certains CVIMAR de scellement (Le Fuji Plus – GC) préconisent un traitement de surface à base d'une solution de 10% d'acide citrique et 2 % de chlorure ferrique.

Au microscope électronique, il est possible de mettre en évidence une couche intermédiaire d'échange ionique comparable à celle obtenue avec les CVI traditionnels.
Par ailleurs, une fine couche hybride a été décrite. Il semble donc bien exister une composante micromécanique des CVIMAR à la dentine.
L'adhérence des CVIMAR aux tissus dentaires est environ le double de celle des CVI traditionnels soit 8 à 12 MPa. Cela s'explique essentiellement par l'amélioration des propriétés mécaniques du CVIMAR ainsi que par la composante micromécanique (qui n'existait pas pour les CVI traditionnels).
Les CVIMAR adhèrent aux composites en particulier dans le cadre de la technique sandwich. Cela est attribué à la présence de résine dans le CVIMAR et à la formation d'une couche superficielle non polymérisée.
Les arguments qui justifiaient une bonne étanchéité immédiate des CVI traditionnels restent valables pour les CVIMAR. Nous pouvons même rajouter une propriété très utile lors de la mise en oeuvre : la tolérance à la manipulation.
En effet, le caractère hydrophile du CVIMAR associé à sa résistance à l'hydrolyse et à la déshydratation sont 2 éléments qui expliquent la performance des CVIMAR dans des conditions cliniques difficiles ou dans des mains inexpérimentées.
Les CVIMAR résistent bien à l'hydrolyse hydrique, même dans les premières heures suivant leur mise en place.

C’est un des avantages essentiel des CVIMAR sur les CVI traditionnel. C’est ce qui explique qu’il est possible de les usiner ou de les polir immédiatement après leur prise apparente.
De la même façon, ils résistent très bien à la déshydratation.

La résistance à l’usure est un point qui est défavorable aux CVIMAR par rapport aux CVI traditionnels. En effet, la matrice résineuse est un site privilégié d’usure. La résistance à l’usure des CVIMAR est donc médiocre.

Au total, l’étanchéité des CVIMAR aux tissus dentaires est considérée comme excellente. Les propriétés mécaniques des CVIMAR sont supérieures à celles des CVI traditionnels exception faite de la résistance à l’usure.
Au niveau biologique, comme pour les CVI traditionnels, la qualité de l’étanchéité permise par les CVIMAR justifie à elle seule l’excellente tolérance pulpaire. De plus, la qualité du polissage étant bonne, les CVIMAR sont bien tolérés par le parodonte marginal.

On estime que les CVIMAR sont bioactifs, en effet, ils permettent un relargage d’ions fluor globalement similaire à celui des CVI traditionnels.

Les propriétés optiques des CVIMAR sont meilleures que celles des CVI traditionnels étant donné d’une part la qualité de polissage possible et d’autre part les efforts des fabricants pour nous proposer une gamme de teinte assez large. Bien entendu cela reste très en dessous des qualités optiques des composites.
Un inconvénient toutefois de la présence de la résine est la diminution de la translucidité à cause de la différence d'indice de réfraction entre la matrice du polyacide et le monomère polymérisé.

Etant donné les qualités de ces matériaux par rapport aux CVI traditionnels, il semble logique de privilégier les CVIMAR dans la plupart des indications cliniques aujourd’hui. En effet, nous retrouvons très souvent leur utilisation dans le scellement de prothèses fixées céramo-métalliques mais surtout zircone.

2.1.5. Conclusion :

Les critères de choix guidant la mise en oeuvre du ciment peuvent être définis par plusieurs paramètres.
L’âge du patient et la proximité pulpaire vont nous faire retenir les polyalkénoates (polycarboxylates et verres ionomères) qui vont être moins agressifs en terme d’attaque acide et thermique que les phosphates de zinc.
Une couronne clinique de faible hauteur et un manque de rétention peuvent nous orienter dans le même sens.
La recherche d’une pérennité sur des prothèses, en particulier de grande étendue, utilisant comme piliers des dents dépulpées avec des inlay-cores métalliques orienteront notre choix vers une mise en oeuvre au phosphate de zinc. Leur caractère minéral engendre une solubilisation à long terme de moindre importance.
Du point de vue adhérence, les ciments minéraux ne vont agir que par micro-clavetage.
Les verres ionomères sont proposés en capsules prédosées, mais ils doivent être impérativement isolés d’un environnement hydrique pendant leur prise, par l’intermédiaire de vernis ou de colles photopolymérisables.

Ces ciments minéraux, organo-minéraux hybrides sont aujourd'hui mis en compétition avec des résines et des composites de collage. Ces nouveaux matériaux de collage sont plus performants en terme d'adhérence, en particulier sur les substrats céramiques et ils présentent une meilleure
tolérance dentino-pulpaire, et un rendu esthétique bien supérieur.

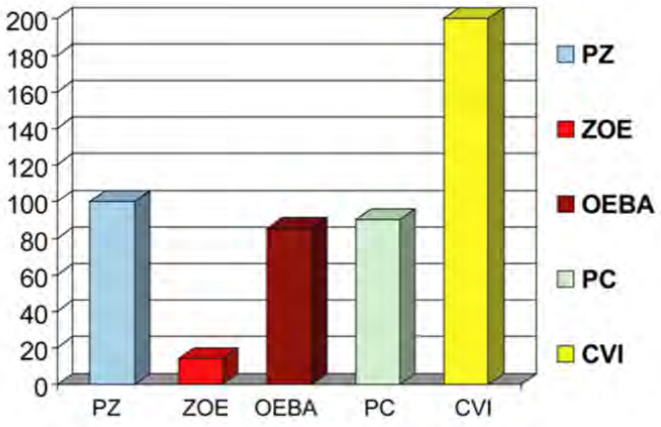

figure 8 : Résistance à la compression des ciments (MPa) :

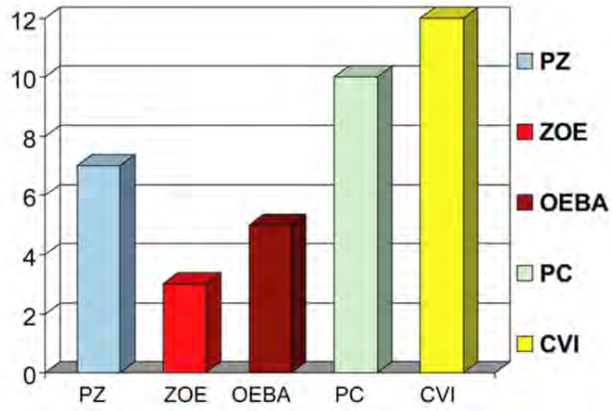

Figure 9 : Résistance à la traction des ciments (Mpa) :

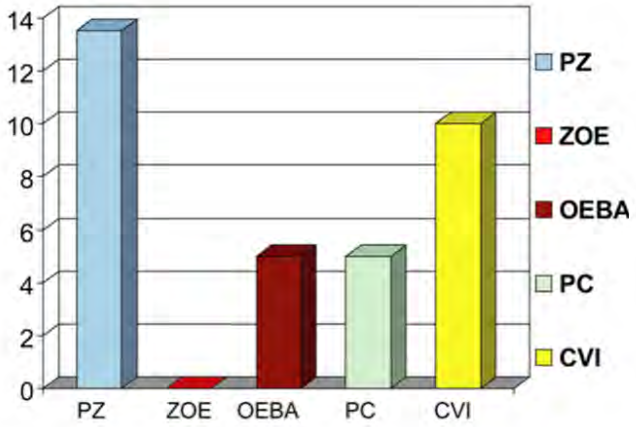

Figure 10 : Module d'élasticité des ciments dentaires (GPa), d'après la Société Francophone de Biomatériaux Dentaires (J. Colat-Parros, F. Jordana, Ph. Choussat, 2010/2011).

Légende schémas :
- PZ : ciments phosphate de zinc
- ZOE : ciments oxyde de zinc eugénol
- OEBA : ciments à l'acide ortho ethoxy benzoïque (ZOE améliorés)
- PC : ciments polycarboxylates
- CVI : ciments verre ionomère

SCELLEMENT DE LA ZIRCONE (56 à 61) :

Nous allons étudier l'adhésion des matériaux de restauration aux tissus dentaires, avec divers ciments de scellement.

Le nombre de matériaux disponibles pour la restauration dentaire a énormément augmenté au cours des dernières décennies. De nombreuses prothèses fixées sont actuellement disponibles sur le marché, comprenant entre autres des céramiques.

Pendant de nombreuses années, l'adhésion des restaurations indirectes ne pouvaient être obtenue que par la réalisation de préparations dentaires spécifiques et par l'enchevêtrement mécanique de l'agent de scellement dans les irrégularités présentes à la surface de la restauration et de la dent. L'agent de scellement de choix était le ciment de phosphate de zinc, qui a donné de bons résultats cliniques.

En 1976, les ciments verres ionomères ont été commercialisés pour être utilisés comme agent de scellement. Ils sont solides mécaniquement, sauf pour la traction, et moins solubles que le ciment au phosphate de zinc. Ils libèrent des fluorures et offrent une liaison chimique à l'émail et à la dentine.

L'étude clinique d'A. Peutzfeldt (2011) a pour but de comparer les différents matériaux de restauration indirecte. L'hypothèse de base est que tous les agents de scellement ont une efficacité semblable pour lier divers matériaux de restaurations à la dentine.
Cette étude a étudié la force de liaison de certains matériaux prothétiques liés à la dentine, avec certains ciments de scellement.

Agent de scellement :
- DeTrey Zinc
- Fuji I
- Fuji plus

Différents matériaux prothétiques :
- alliage d'or
- Titane
- céramique feldspathique
- Vitrocéramique
- Zircone
- Composite

Nous ne sommes intéressés que par la zircone, les autres matériaux sont donc cités en comparaison.

	Oxyphosphate de zinc (DeTrey), en MPa	Ciment de verre ionomère conventionnel Fuji I, en MPA	Ciment de verre ioniomère chargé en résine Fuji Plus, en MPa
Alliage d'or	1.4 (0.4)	3.1 (1.2)	4.7 (2.5)
Titane	1.8 (0.7)	3.5 (1.7)	6.7 (2.7)
Céramique Feldspathique	0.8 (0.7)	1.2 (0.4)	3.4 (1.9)
Vitrocéramique	1.3 (0.6)	1.3 (0.9)	3.8 (1.5)
Zircone	2.2 (0.5)	4.6 (2.6)	9.2 (3.2)
Composite	0.1 (0.2)	3.4 (1.2)	2.9 (0.9)

Tableau 2 : Valeurs de résistance de liaison entre matériau de restauration et dentine avec différents ciments de scellement (59)

En général, le ciment au phosphate de zinc présentait les valeurs de résistance de liaison les plus faibles. Cette constatation est en accord avec les conclusions d'autres études (62). La faible adhérence du ciment au phosphate de zinc peut s'expliquer par un manque, d'adhérence et de liaison chimique à la dent (63). De ce fait, ce ciment de scellement ne peut être recommandé que dans les cas où il reste de la structure dentaire après préparation.
De même pour le ciment de verre ionomère conventionnel Fuji I : les valeurs de résistance de la liaison n'étaient pas significativement supérieures à celles du ciment de phosphate de zinc.
Le ciment de verre ionomère modifié par adjonction de résine Fuji Plus s'est nettement mieux lié que le ciment au phosphate de zinc pour deux matériaux seulement : le titane et la zircone.
Pour le scellement de la résine composite, de la céramique feldspathique et de la vitrocéramique, Fuji I et Plus ont les valeurs de liaison les plus faibles.
Le ciment de verre ionomère chargé semble se lier aussi bien à la zircone qu'à la dentine (50% de fracture adhésive ciment/zircone), contrairement au ciment verre ionomère conventionnel.

	Oxyphosphate de zinc (DeTrey)	Ciment de verre ionomère conventionnel Fuji I	Ciment de verre ionomère chargé en résine Fuji Plus
Alliage d'or	25	0	0
Titane	63	25	13
Céramique feldspathique	13	0	13
Vitrocéramique	0	13	13
Zircone	63	0	50
Composite	0	50	0

Tableau 3 : Pourcentage de fracture adhésive entre ciment de scellement et dentine (59).

Pour conclure, les valeurs de force d'adhésion les plus faibles sont montrées par les ciments phosphate de zinc, expliquées par le manque d'adhésion et l'absence d'adhésion chimique à la structure dentaire. Ces ciments (type Crown and Bridge) sont à recommander pour les préparations et prothèses ayant une rétention importante et suffisante par elles-mêmes.
Malgré leur potentiel d'adhésion chimique avec la dentine, il en est de même pour les CVI conventionnels type Fuji I (GC). En effet, leurs valeurs de force d'adhésion avec la zircone restent faibles.
Il faut cependant noter que les CVI MAR, comme par exemple le Fuji Plus (GC), dotés d'un faible coefficient d'expansion thermique, possèdent de meilleures résultats au niveau de la force d'adhésion à la zircone, que le traditionnel ou le phosphate de zinc.

	Agent de scellement		
Matériau de restauration : zircone	DeTrey Zinc	Fuji I	Fuji Plus
	2,2 (0,5)	4,6 (2,6)	9,2 (3,6)

Tableau 4 : La force d'adhésion de la zircone (Mpa) à la dentine avec différents ciments de scellement (59).

2.2 Les composites de collage :

2.2.1. Les colles sans potentiel adhésif :

« La très grande majorité des colles ne présentent pas de potentiel adhésif. Ce sont de simples composites fluides. Elles nécessitent donc de mettre en oeuvre des traitements de surface spécifiques aussi bien des préparations dentaires que des éléments à assembler. » (64)

Ces colles nécessitent donc un élément intermédiaire qui est le système adhésif pour permettre au composite de collage d'adhérer à la surface dentaire et à l'élément prothétique. Ce composite de collage est un diméthacrylate, micro chargé ou micro hybride donc très esthétique.
Les systèmes industriels les plus utilisés accompagnent le plus souvent le composite d'un système adhésif avec différentes teintes, nécessaire à l'adaptation clinique des propriétés optiques, dans le but d'obtenir un résultat esthétique optimal.
Leur sensibilité à l'humidité nécessite impérativement l'utilisation d'un champ opératoire permettant le collage dans un environnement totalement sec (comme tous les dispositifs de collage).
Il existe de nombreux systèmes de collage, comme par exemple le Panavia (Kuraray), le Variolink (Ivoclar), le Multilink (Ivoclar), le Relyx ultimate (3M) et Ceram X Spectra (Dentsply).

2.2.1.1. Le traitement des surfaces dentaires :

Ces colles sont présentées dans des coffrets qui contiennent tous les produits nécessaires à leur mise en oeuvre (conditionneurs, adhésifs, primaires …).
Toutes ces colles nécessitent le couplage avec des adhésifs amélo-dentinaires pour adhérer aux préparations dentaires. Le système adhésif seul va permettre de coller l'émail et la dentine, en créant une interface étanche. Chaque système de collage propose son propre système adhésif de façon générale. Ainsi, nous nous trouvons toujours dans un des cas suivants :

- le systèmes adhésifs précédés d'un mordançage au moyen d'un gel d'acide orthophosphorique 30/40%. Il est appliqué pendant le temps requis sur les tissus dentaires, puis rincé à l'eau avant l'utilisation des autres constituants du système adhésif : primaire et résine (65).
- les systèmes adhésifs auto-mordançants pour lesquels l'utilisation du primaire (comprenant des monomères de résine, acides et hydrophiles) permet de combiner l'étape du mordançage à celle du conditionnement du substrat déminéralisé et de l'adhésif (66). L'application de la résine s'effectue après l'application du primaire (assurant mordançage, conditionnement et adhésif).
- les systèmes adhésifs dits universels, pouvant être utilisés avec un protocole adhésif à mordançage préalable ou un protocole d'automordançant (67). Leur avantage vient du fait qu'il laisse les deux possibilités au praticien, en fonction de la situation clinique, du type de matériau de restauration …

2.2.1.1.1. Les systèmes adhésifs précédés d'un mordançage préalable :

Trois éléments sont indispensables pour tout système adhésif. On distingue les systèmes adhésifs en 3 temps, différenciant agent de mordançage, primaire et résine adhésive, des systèmes adhésifs en 2 temps, simplifiés, qui ont été développés afin de réduire le nombre d'étapes nécessaires. Souvent, le primaire et la résine adhésive sont combinés dans le même flacon.

La déminéralisation des cristaux d'hydroxyapatite, ou mordançage, permet la libération des ions calcium, phosphate et hydroxyde. Nous passons d'une surface tissulaire à une surface poreuse en ce qui concerne l'émail (augmentation de la surface de contact et de l'énergie de surface), permettant l'ancrage mécanique du primaire (et parfois donc de la résine adhésive en même temps).

Plus précisément, ce processus de mordançage va dissoudre l'émail interprismatique et déminéraliser la matrice interprismatique. Il est suivi d'un rinçage et d'un séchage, donnant alors un aspect crayeux à l'émail déminéralisé. Il est obtenu un relief de mordançage en trois dimensions qui est alors imprégné de résine, générant une zone d'hybridation amélaire dans laquelle des cristaux d'hydroxyapatite sont emprisonnés et des macrodigitations ainsi que des microdigitations apparaissent.

Au niveau de la dentine, le mordançage permet l'élimination de la boue dentinaire ainsi que l'augmentation de porosités au sein de la dentine inter et péri tubulaire (c'est une déminéralisation superficielle qui augmente de plus de dix fois le pourcentage de porosités).

Le mordançage se réalise à l'aide d'acides :
- soit minéraux, dont le plus utilisé est l'acide phosphorique (H3PO4) à 37%. Ce pourcentage précis permet une isotonie par rapport à la dent, le rendant plus biocompatible, ainsi qu'un contrôle visuel de cette déminéralisation : l'émail devient crayeux après 20%. Pour optimiser son efficacité, donc son attaque, le temps d'application se situe entre 15 et 60s en fonction du tissu traité et du contexte clinique.
- soit organiques : acide maléique, acide citrique etc. Leur force est plus faible que celle des acides minéraux, et leur pH plus élevé (68, 69).

Le primaire est une substance (souvent liquide) appliquée sur une surface pour améliorer le mouillage et l'adhésion. Dans un système adhésif, l'objectif est de faciliter l'infiltration des monomères polymérisables entre les fibrilles de collagène, en plaçant un mélange de solvants et de monomères.
Le primaire contient donc des solvants améliorant la mouillabilité, pour faciliter l'infiltration de l'adhésif. Les plus utilisés sont :
- l'eau, le solvant physiologique, qui permet, lors du rinçage, aux fibres de collagène de retrouver leur plasticité après l'application du mordançant (qui lui, tasse ces fibres). Cette réhydratation permet une meilleure pénétration des monomères dans la dentine. Cependant, les systèmes adhésifs à solvant eau nécessitent un temps d'application supérieur.
- les solvants organiques, notamment l'acétone et l'éthanol. Ils déplacent les excès d'eau et permettent la diffusion des monomères dans les tubules dentinaires ouverts. Ils sont éliminés par un jet d'air, laissant en place les monomères. Toutefois, si l'adhésif ne comporte pas d'eau, il faut veiller à laisser la surface dentinaire humide avant l'application du primaire.
- l'association d'un solvant organique et de l'eau : c'est un système mixte.

Des résidus de solvant dans l'adhésif peuvent perturber la polymérisation, car ils diluent les monomères, et par conséquent, entrainent un risque plus élevé de fracture de l'interface. Il est donc nécessaire, lors de l'utilisation clinique, d'appliquer de l'air sur l'adhésif après sa mise en place. Cela facilite l'évaporation du solvant et diminue l'épaisseur de la couche adhésive (75).

Chaque solvant utilisé dans un système adhésif est choisi en fonction des monomères de ce système.
Les monomères fonctionnels les plus utilisés sont dérivés d'acides :

- carboxylique : acide 4-méthacryloyloxyéthyl triméllitique 4-MET est l'un des premiers monomères acides utilisés. Il favorise la diffusion du méthylméthacrylate (MMA) et permet une liaison covalente forte avec le collagène (70-71).
- phosphonique : acide acrylophosphonique.
- phosphorique :
    - acide 10-méthacryloyloxydecyl dihydrogène phosphate (10-MDP) (exemple du Clearfil Universal Bond de Kuraray), mis au point par Fusayama en 1979. Ce monomère est formé d'une longue chaine hydrophobe hydrocarbonée avec un groupement polaire phosphate ester à l'une des extrémités et un groupement fonctionnel acrylique à l'autre extrémité.

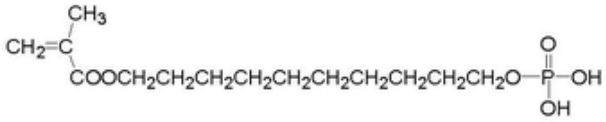

Figure 11 : Formule développée moléculaire du monomère MDP

    - dipentaerythritol penta acrylate monophosphate (Penta P).
    - acide glycérol diméthacrylate phosphorique (GPDM).

En raison de leur capacité à interagir chimiquement avec les tissus dentaires purs, le monomères adhésifs apparaissent comme indispensables dans la conception et le développement des adhésifs dentaires. Un monomère comporte différentes fonctions chimiques, les regroupant en trois types :

- les monomères fonctionnels possédant une fonction capable d'interagir spécifiquement avec la dent.
- les monomères mono fonctionnels qui portent des fonctions polaires et une fonction de réticulation, qui peuvent modifier les propriétés de l'adhésif (viscosité, teneur en eau, pénétration dentinaire) et de la couche adhésive polymérisée (fatigue, résistance à l'eau, stabilité). Le plus connu est l'HEMA (hydroxyéthyl méthacrylate). C'est une molécule hydrophile qui infiltre la dentine déminéralisée, permettant l'amélioration de la miscibilité des composants, la stabilisation du réseau de collagène, l'augmentation de la perméabilité dentaire et la diffusion des monomères. Il peut s'associer avec le MDP (72, 73, 74).
- les monomères de réticulation, dont le plus connu est le Bis GMA.

La résine adhésive, ou agent de liaison, est appliquée après l'infiltration du primaire, si c'est un protocole en trois étapes, ou est mélangée au primaire dans le cas des deux étapes. Elle est constituée d'une résine non chargée (ou très peu) contenant des monomères hydrophobes (le plus utilisé est le Bis GMA, mais il existe aussi le TEDGMA, GDMA, UDMA) associés à des initiateurs de polymérisation. Ces monomères de réticulation permettent d'assurer la ténacité de l'adhésif après polymérisation, et la liaison avec la première couche de l'obturation sus-jacente.
Les initiateurs de polymérisation, ou activateurs, sont essentiellement photochimiques (photopolymérisation) ou dits « duals » (activation chimique et photochimique).

Il est possible d'insérer des charges dans le système adhésif, afin d'obtenir un comportement mécanique proche de celui du composite, et d'améliorer ses propriétés mécaniques. On peut aussi incorporer des antimicrobiens dans leur composition.

2.2.1.1.2. Les systèmes adhésifs auto mordançants :

Les systèmes auto-mordançants contiennent tous de l'eau, nécessaire pour activer le potentiel d'ionisation de leurs monomères fonctionnels acides qu'ils contiennent. Mosner et coll. ont publié une synthèse documentée très complète sur la chimie des monomères auto-mordançants (75). Il n'y a pas de rinçage après leur application. Les monomères acides déminéralisent et infiltrent simultanément émail et dentine. Au niveau de la dentine, ils dissolvent en premier la phase minérale de la boue dentinaire avant d'attaquer superficiellement la dentine sous jacente. Les ions calcium et phosphates passent en solution dans l'adhésif liquide. Les groupements carboxyles ou phosphates de certains monomères fonctionnels peuvent former des liaisons chimiques avec les phases d'hydroxyapatite dissoute, contribuant à une meilleure cohésion de la résine infiltrée après polymérisation. La boue dentinaire n'est donc pas totalement éliminée mais infiltrée. Après polymérisation, les constituants organiques de cette boue sont imprégnés par la résine de l'adhésif, ainsi que les fibres de collagène de la surface dentinaire traitée. La zone hybride contient donc à la fois les protéines de la boue et de la dentine.
L'acidité des primaires des systèmes auto-mordançants peut être conséquente sur leur efficacité au niveau de l'émail et sur la durabilité des joints qu'ils forment. C'est pourquoi Van Meerbeek distingue les primaires et/ou adhésifs à caractère acide fort (pH<1) et ceux qui sont plus faiblement acides (pH>2) (76).
Il existe donc des systèmes auto-mordançants qui nécessitent l'application successive de 2 produits différents et d'autres qui ne requièrent qu'une seule application.

Pour ceux qui nécessitent l'application de 2 produits successifs, on applique en premier un primaire acide, quje les anglo-saxons appellent le « self-etching primer ». Ce produit est l'alternative à l'attaque à l'acide phosphorique. Il déminéralise et infiltre simultanément les tissus dentaires. Pour que sa diffusion en profondeur soit efficace, il doit agir pendant un temps minimum (20 à 30 secondes selon les produits). Après évaporation de l'eau qu'il contient par séchage, il est recouvert d'une résine dont la majeure partie des composants est hydrophobe. C'est généralement une résine classique très similaire à celle des systèmes adhésifs à mordançage préalable.

Les autres auto-mordançants combinent avec un seul produit le mordançage, le primaire et l'adhésif. Les anglo-saxons les nomment « all-in-one » soit, tout en un. Leur avantage apparent est de simplifier la procédure clinique du collage. Outre cet aspect ergonomique, la réduction des séquences opératoires limite potentiellement le risque d'erreur de manipulation que l'on peut faire à chaque étape du collage.

Toutefois, ces produits associent nécessairement de l'eau, des monomères hydrophiles, des solvants et des monomères hydrophobes. La coexistence de ces constituants dans une solution homogène ne peut se faire que dans des limites critiques de composition. Ils peuvent être sujet à séparation de phase lors de leur procédure d'application surtout si l'évaporation de l'eau qu'ils contiennent n'est pas suffisante (77).

2.2.1.2. La formation des interfaces émail-système adhésif et dentine-système adhésif :

2.2.1.2.1. Interface émail-système adhésif :

L'adhésion à l'émail est due à la conjonction de deux facteurs :

- La liaison micro mécanique par l'action de l'acide phosphorique, comme expliqué plus haut, créant des macros et micros porosités. Les monomères infiltrent par capillarité les porosités de l'émail, et la polymérisation permet la fixation de la résine dans ces porosités, par la formation de micros et macrotags de résine en forme de prisme (78). L'adhésion à l'émail est considérée comme la plus performante, et joue un rôle majeur, car la résine collée sur l'émail protège l'interface résine-dentine contre la dégradation clinique (79).
- les interactions physico-chimiques.

2.2.1.2.2. Interface dentine-système adhésif :

L'adhésion à la dentine représente un challenge plus compliqué que l'adhésion à l'émail, à cause de la composition dentinaire riche en collagène. Il est nécessaire de ne pas réaliser un séchage excessif de la dentine, pour ne pas que le réseau de collagène déminéralisé se collapse et n'empêche toute interpénétration par la résine de l'adhésif. En effet, un collage sur dentine collapsée aboutit à un hiatus qui est à l'origine de sensibilités post opératoires.
Dès lors, il y a la formation d'une couche hybride.
De même que pour l'émail, la formation de cet interface se réalise grâce à une liaison micromécanique (tags dentinaires), des interactions physico chimiques, et est composée de différentes étapes en fonction du type d'adhésif utilisé.
Les surfaces dentaires sont un des deux éléments de l'assemblage, l'intrados de la prothèse à coller doit également être traité.

2.2.1.3. Traitement de surface des prothèses à coller :

Dans ce cas précis, il n'y aura aucune application d'acide, car aucune micro rétention ne peut être créée dans la zircone.

2.2.1.3.1. Le sablage :

Figure 12 : schématisation du sablage de l'intrados d'une prothèse

Le sablage est un traitement de surface qui utilise la propulsion d'un flux de matériau abrasif sous haute pression, sur une surface donnée. Généralement, il est utilisé pour rendre une surface lisse plus rugueuse, façonner une surface ou éliminer les contaminants de surface. L'alumine (AL_2O_3) est fréquemment utilisée comme matériau de sablage et produit une rugosité qui varie selon la granulométrie des particules et la pression utilisée. Le sablage peut être doux avec des particules d'alumine de 50 microns, sous pression réduite de 0,5 à 1 bar (80), ou plus actif avec des particules de taille plus élevée allant jusqu'à 110 microns, sous une pression de 1 à 6 bar.
Il peut être réalisé soit directement au cabinet dentaire si le praticien possède une microsableuse, soit au laboratoire de prothèse.

2.2.1.3.2. Le traitement chimique : agent de couplage de type silane :

Des primaires permettent d'obtenir des liaisons chimiques entre le matériau de la prothèse et la colle. Le silane est une molécule bifonctionnelle, avec un groupe silane à une extrémité et un groupe méthacrylate à l'autre. La silanisation permet une liaison entre la prothèse et l'agent de collage, lui-même lié chimiquement à l'hydroxyapatite des tissus dentaires. Elle améliore aussi l'étalement de la colle. Cependant, la zircone ne contenant pas de silice à la base, les silanes ne pourront être utilisés pour favoriser la liaison, que si l'on crée ce revêtement artificiellement, par méthode tribochimique.
Ce système utilise des particules d'alumine revêtues de silice qui sont projetées à haute pression la surface du matériau. L'énergie du choc entre les particules et le matériau provoque une élévation de la température permettant le dépôt de la silice à la surface du matériau alors que la particule d'alumine est éjectée. La surface est ainsi modifiée par la création de microrugosités et par l'apport de silice qui pourra former des liaisons fortes avec de agents de couplage, comme le silane.En augmentant la rugosité de surface, on augmente la surface développée et l'énergie de surface. On obtient consécutivement une rétention micromécanique de la colle qui peut pénétrer dans les pores créés à la surface du matériau.

2.2.2. Les colles avec potentiel adhésif :

Elles contiennent des groupements réactifs qui confèrent à ces résines des propriétés adhésives intrinsèques :

- Le monomère 4-META (4-méthacryloxyéthiltrimellitate anhydride) pour le Superbond® (Sun Medical) et MAC 10 pour le M-Bond® (Tokuyama) sont des monomères à fonction carboxylate. Ces deux types de résines sont non chargées et chémopolymérisables.

Figure 13 : M-Bond (Tokuyama)

- Le monomère 10-MDP (methacryloxydécaéthyl hydroxyphosphate). Ce groupement fonctionnel est très efficace sur l'alumine et la zircone (81), et entre dans la composition de plusieurs de ces colles, dont le Panavia 21 (Kuraray).

Paradoxalement à leur appellation, ces deux types de colles nécessitent un traitement préalable des surfaces dentaires et prothétiques.
En plus du système adhésif que nous employons avec ces colles, ici le primaire, nous avons les molécules 10-MDP et 4 META qui possèdent un pouvoir adhésif. Mélangées avec le silane (coté céramique) et le primaire, elles vont assurer la liaison. De ce fait provient leur appellation : colles avec potentiel adhésif.

Si on prend comme exemple le panavia V5, dernier de la gamme Panavia, le protocole d'utilisation pour la zircone reste toujours le même :
- Panavia V5 Tooth Primer pour le prétraitement de la dent.
- Clearfil Ceramic Primer Plus pour le prétraitement de la restauration.
- La colle en elle-même.

Ce système adhère à l'hydroxyapatite mais aussi à la zircone.
Il convient à toutes les indications de collage de la zircone : couronnes, facettes, inlays/ onlays, bridges, et piliers.
Cette colle, comme toute colle esthétique présente dans sa gamme différentes teintes et pâtes d'essais qui permettent de s'assurer du résultat final.

2.2.3. Les colles auto-adhésives :

Figure 14 : Rely X Unicem (3M ESPE)

Figure 15 : Multilink Sprint (IVOCLAR)

Les colles auto-adhésives ont été introduites sur le marché en 2002 comme un nouveau sous-groupe de colles. Le collage est donc simplifié en réduisant le nombre d'étapes techniques par rapport aux autres systèmes (notamment par rapport aux composites de collage nécessitant l'emploi d'un adhésif). C'est un avantage car toute étape clinique peut être source de facteurs négatifs (82). Le collage est donc achevé en une seule étape clinique.
Bien sûr, ces colles, comme tout matériau d'assemblage, doivent assurer une adhésion aux tissus dentaires mais aussi aux matériaux de restauration.

Elles ont un potentiel d'adhésion aux tissus dentaires, ainsi qu'au métal, au composite et aux céramiques, dont la zircone. Elles sont donc indiquées pour le collage définitif des prothèses réalisées dans ces matériaux, qu'il s'agisse de couronnes unitaires, de restaurations plurales, d'inlays onlays, de tenons radiculaires, excepté lors d'exposition de ces matériaux à des contraintes « trop importantes » appelées « contraintes limites ». En effet, ces colles possèdent une moins bonne résistance mécanique que les colles précédées de l'emploi d'un adhésif.
Les fabricants vont même jusqu'à contre-indiquer leur utilisation dans les situations de fortes sollicitons et d'esthétiques importants (facettes, bridges collés).

En effet, les limites de ces composites de collage sont bien indiquées par les fabricants. Même si plusieurs teintes sont proposées, il n'y a, par exemple, pas de pâte d'essai (comme dit précédemment, ces colles auto-adhésives ne sont pas indiquées dans le collage de facettes pelliculaires, de bridges à ailettes…). De plus, elles ne sont pas indiquées lorsque les surfaces amélaires sont trop étendues, car elles adhèrent moins au niveau de l'émail, que de la dentine.

Ainsi, le principal atout de ces colles réside dans leur manipulation aisée. Elles ont des propriétés auto-adhésives et auto-mordançantes.

Le Rely X Unicem (3M ESPE) et le SpeedCem Plus (IVOCLAR VIVADENT) sont deux exemples de cette classe de composites de collage.

2.2.4. L'importance des monomères fonctionnels :

Une préparation préalable permet d'obtenir une composante micromécanique et chimique de l'adhésion. La surface de la restauration doit être rugueuse afin d'obtenir un modèle microrétentif pour le composite de collage. Nous réalisons donc un sablage, pour les céramiques à base d'oxydes de zircone notamment.

2.2.4.1. Adhésion aux tissus dentaires :

L'adhésion aux tissus dentaires est déclenchée par des monomères fonctionnels spécifiques qui diffèrent selon le composite de collage employé. Ces monomères se lient chimiquement au calcium de l'hydroxyapatite, créant ainsi un des facteurs responsables de l'adhésion de la restauration. L'interface entre les tissus dentaires et le composite de collage n'est pas représenté par une couche hybride constante et par l'interpénétration du polymère dans la dentine, mais par une interphase physico-chimique adhérente (83). La boue dentinaire est partiellement éliminée ou incorporée par les monomères acides qui vont provoquer la rétention micromécanique à la structure dentaire. Les mécanismes d'adhésion dépendent des rétentions micromécaniques et des interactions chimiques entre le monomère fonctionnel et l'hydroxyapatite (84). De manière simultanée, les monomères peuvent aussi créer une matrice réticulée lors de la polymérisation, ce qui contribue à une plus grande stabilité mécanique et dimensionnelle.
De nombreux auteurs (Nokoshi, De Munck, Minakuchi, Borges, De Goes, Platt, Moore, De Menezes, Vedovato) s'accordent à dire q'une colle contenant du MDP (10-méthacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate) possède un potentiel adhésif important.
Les colles contenant du MDP ont une faible énergie de surface permettant ainsi un étalement sur les tissus dentaires qui ont des énergies de surface élevées. Nous pouvons citer, parmi les colles avec potentiel adhésif contenant du 10-MDP : le Panavia (KURARAY), le SpeedCEM (IVOCLAR VIVADENT), le G CEM (GC), le Speed CEM Plus etc.

2.2.4.2. Adhésion à la zircone :

L'adhésion de ces colles aux substrats prothétiques dépend de la nature chimique des groupements fonctionnels de chacune d'entre elles. Elles ne sont pas toutes identiques à ces titres. La qualité du collage à la céramique va donc dépendre de la microstructure de celle-ci. L'aptitude au collage d'une céramique diminue au fur et à mesure que la matrice devient cristalline. Avec la zircone, qui est une céramique polycristalline ne possédant pas de phase vitreuse, une colle contenant du MDP ne nécessite pas l'emploi d'un primaire pour avoir une liaison durable avec cette restauration. Le MDP forme une liaison chimique stable avec la zircone mais aussi, nous l'avons dit, avec les ions calcium de l'émail et de la dentine. Les études convergent pour démontrer que les forces de liaison les plus élevées de la zircone sont obtenues avec le 10-MDP. En effet, ce dernier a un effet positif sur la résistance mécanique de la colle.
Cependant, en ce qui concerne le vieillissement du joint zircone/colle avec potentiel adhésif, certaines études montrent de bons résultats (85, 86), et d'autres une dégradation du joint (96).
Il sera donc préconisé le sablage de la surface de la restauration, qui détruit la pellicule superficielle de glaçage de la céramique permettant de déposer artificiellement des particules de silice par traitement tribochimique.
En effet, de nombreuses études (87, 88, 89) démontrent que le traitement tribochimique augmente considérablement la force de liaison des colles à la zircone par rapport au simple polissage, grâce aux particules d'alumines gainées de silice projetées sous haute pression. L'énergie du choc entre les particules et la surface sablée provoque une élévation de la température, et donc l'incorporation de silice à la surface des matériau. La surface ainsi modifiée peut être conditionnée par un silane qui assure une liaison chimique avec les résines.

2.2.4.3. Interactions d'un système de collage contenant le monomère 10-MDP avec l'émail et la dentine :

Toutes les colles auto-adhésives ont le même mécanisme d'adhésion : des monomères multifonctionnels avec des groupements acides qui déminéralisent et infiltrent simultanément l'émail et la dentine. Pour assurer la neutralisation de l'acidité primaire, l'acidité diminue (le pH augmente de 1 à 6) il y a réaction entre les groupements acides et les charges alcalines, donc aussi avec l'apatite dentaire. L'adhésion obtenue est micromécanique mais aussi chimique par interaction entre les groupements acides des monomères et les tissus minéralisés.

Le 10-méthacryloyloxydécyle dihydrogène phosphate (10-MDP), monomère fonctionnel, est présent dans certains composites de collage et adhésifs amélo-dentinaires. Le collage d'une restauration esthétique au tissu dentinaire entraine la déminéralisation de la partie minérale et expose les fibrilles de collagène aux monomères.

Une étude (83) a permis d'étudier la liaison chimique entre une colle avec potentiel adhésif, le SpeedCem Plus (IVOCLAR VIVADENT) contenant du MDP, et l'émail puis la dentine.
En effet, des échantillons sous forme de poudre ont été réalisés : la colle est mélangée à de l'émail et de la dentine humaines
La méthode d'analyse utilisée est la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourrier (FTIR).

On note qu'il y a formation d'une interface physicochimique avec liaison ionique entre la colle et les surfaces contenant de l'hydroxyapatite. Dès lors, il y a liaison entre la colle et la partie minérale de l'émail et de la dentine.

Ces liaisons ioniques recherchées dans les colles adhésives contribuent à la liaison et donc à l'étanchéité de l'élément prothétique collé.

Conclusion :

La zircone en tant que céramique ne contient, d'une part, aucune phase vitreuse, contrairement aux vitrocéramiques contenant du silicate. Aucune microrétention ne peut être créée de façon durable et pérenne, à l'aide d'un mordançant comme l'acide fluorhydrique. En partant de ce postulat, il est donc logique d'utiliser un ciment de scellement adapté lors de la pose d'une prothèse en zircone.

Pourtant, le collage à la zircone n'est plus un problème lorsqu'une méthode de collage cliniquement approuvée est respectée.

Des études récentes réalisées par le Professeur Kern ont montré qu'une abrasion à l'air avec 50 µm d'alumine à une pression réduite permettait de conditionner correctement la surface de collage.
En effet, Kern et Wegner (52) ont été les premiers à rapporter la force de collage à long terme des composites de collage MDP avec la zircone.
Un nouveau travail a conduit Wegner et Kern à étudier la résistance du collage à la traction sur deux ans entre les ciments résineux et la zircone, confirmant l'hypothèse émise auparavant : le groupe fonctionnel ester-phosphate du composite de collage 10-MDP forme un collage chimique résistant à l'eau avec la zircone, dans de l'eau distillée à 37°C pendant 3 jours.
Dans un second temps, il sera créé un revêtement de silice par traitement tribochimique, qui permettra l'utilisation d'agents de couplage (silane).
Evidemment, il sera de la plus haute importance d'éviter la contamination de la surface de zircone traitée par la salive ou autres contaminants.

Nous avons donc d'un côté le traitement de surface des tissus dentaires, et de l'autre le traitement de surface de la zircone. La conjonction de ces deux procédés permettra la réalisation d'un interface durable et pérenne entre la zircone et la préparation dentaire, notamment par la présence de monomères fonctionnels, tels que le 10-MDP.
D'après ces résultats, les composites de collage à base de résine contenant un monomère de phosphate (10-MDP) sont donc recommandés pour le collage de la zircone au cabinet dentaire, au même titre que les ciments de scellement, si les conditions permettant une bonne adhésion sont parfaitement respectées.

Le Président du Jury
Pr. POMAR

UNIVERSITE PAUL SABATIER
FACULTE
de CHIRURGIE
DENTAIRE
Le Doyen
TOULOUSE

Le Directeur de Thèse
Dr Poulet

Bibliographie :

1. Piconi C, Maccauro G. Zirconia as a ceramic biomaterial. Biomaterials. 1999. 20,1-25.

2. Denry I, Kelly J.R. State of the art of zirconia for dental applications. Dental Materials Journal. 2008. 24(3), 299-307.

3. Garvie C, Nicholson P. Phase analysis in zirconia systems. Journal of the American Ceramic Society. 1972. 991.

4. Hjerppe J, Narhi T, Froberg K, Valittu P.K, Lassila L.V. Effect of shading the zirconia framework on biaxal strength and surface microhardness. Acta Odontol. Scand. 2008.

5. Manicone P, Lometti P, Raffaelli L. Basic properties and clinical applications. Journal of Dentistry. 2007.

6. Silva N, Thompson V. Comparative reliability analyses of zirconium oxide and lithium disilicate restorations in vitro and in vivo. The Journal of the American Dental Association. 2011, Apr. 142.

7. Warashina H, Sakano S. Biological reaction to alumina, zirconia, titanium and polyethylene
particles implanted onto murine calvaria. Biomaterials. 2003, sep. 24(21):3655-61.

8. Garvie C. Ceramic Steel. Nature. 1975. 258:703-704.

9. Rieth P. Fabrication and flexural strength of ultrafine-grained yttria-stabilized zirconia. Journal of the American Ceramic Society. 1976.Vol 55:8.

10. Gupta TK. Stabilization of tetragonal phase in polycristalline zirconia. Ceramics International. 1992.
Vol 18. 321-326.

11. Chevalier J. What a future for zirconia as a biomaterial ? Biomaterials. 2006. Vol 27, 4. 535-543.

12. SWAB JJ. Low temperature degradation of Y-TZP materials. Journal of Material Science. 1991. 6706-6714.

13. Manicone PF. An overview of zirconia ceramics : Basic. Journal of Dentistry. 1994. 35(11):819-26.

14. Kosmac T, Oblak C, Jevnikar P. The effect of surface grinding and sandblasting on flexural strength and reliability of Y-TZP zirconia ceramic. Dental Materials. 1999. 15(6): 426-33.

15. Sato T, Shimada M. Transformation of yttria-doped tetragonal ZrO, polycristals by annealing in water. Journal of American Ceramci Society. 1985. 377.

16. Pelaez J, Cogolludo PG, Serrano B, Lozano JF, Suarez MJ. A prospective evaluation pf zirconia posterior fixed dental prostheses. Journal of Prosthetic Dentistry. 2012. 107(6): 373-9.

17. Guess PC, Att W, Strub JR. Zirconia in fixed implant prosthodontics. Clinical Implant Dentistry and Relative Research. 2012. 4–6.

18. Helmer J.D. and T.D. Driskell. 1969. Research on bioceramics. Symp. on Use of Ceramics as
Surgical Implants. South Carolina (USA). Clemson University.

19. Dion I, Bordenave L, Levebre F. Physico-chemistry and cytotoxicity of ceramics in medicine. Journal of Materials Science: Materials in Medicine. 1994. Vol 5,24.

20. Li J, Liu Y. Evaluation of biocompatibility of various ceramic powders with human fibroblasts
in vitro. Clinical Materials. 1993. Vol 12. 4,197-201.

21. Satoh Y, Niwa S. Tissue biomaterial interface characteristics of zirconia ceramics. Biomaterials.1990. 1-25.

22. Hulbert SF, Morrison SJ, Klawitter J. Tissue reaction to three ceramics of porous and non porous structures. South California. Clemson University. 1969.

23. Raigrodski AJ, Hillstead MB, Meng GK, Chung KH. Survival and complications of zirconia based fixed dental prostheses :a systematic review. Journal of Prosthetic Dentistry. 2012. 107(3):170-7.

24. Zembic A, Sailer I, Jung RE, Hammerle CH. Randomized controlled clinical trial of customized zirconia and titanium implant abutments for single tooth implants in canine and posterior regions : 3 years results. Clinic Oral Implant Research. 2009. 20(8):802-8.

25. Cup L, McLare EA. Lithium disilicate : the restorative material of multiple options. Compendium of Continuing Education. 2010. 31(9):716-20, 722, 724-5.

26. Koutayas SO, Vagkopoulou T, Pelekanos S, Koidis P. Zirconia in dentistry. European Journal of Esthetic Dentistry. 2009. 4(4):348-80.

27. Hefferman MJ, Aquilino SA, Diaz Arnold AM, Vargas MA. Relative translucency of six all ceramics systems. Journal of Prosthetic Dentistry. 2002. 88(1):4-9.

28. Conrad HJ, Seong WJ, Pesun IJ. Current ceramic materials and systems with clinical recommendations : a systematic review. Journal of Prosthetic Dentistry. 2007. 98(5): 389-404.

29. Stappert CF, Guess PC, Gerds T, Strub JR. All ceramic coverage restorations on naturals molars. Am J Dent. 2007. 20(1):21-6.

30. Baldissara P, Llukacej A, Ciocca L, Valandro FL, Scotti R. Translucency of zirconia copings made with different CAD/CAM systems. Journal of Prosthetic Dentistry. 2010. 104(1):6-12.

31. Hauptmann H. Materials propretes of all ceramics zirconia prosthesis. Journal of Dentistry Restorative 2000. 6(9): 1742–1755.

32. Garvie RC, Urbani C, Kennedy DR, McNeuer JC. Biocompatibility of magnesia partially stabilized zirconia ceramics. Journal of Medical Society.1984.

33. Greco F, Piantelli S, Maccauro G, Arena M, Piconi C. Risposta biologica ai materiali ceramici : risultati delle prove in vitro ed in vito. Minerva Ortopedica Traumatologica. 1993;44:913-7.

34. Catelas I, Petit A, Zukor DJ, Marchand R, Yahia L, Huk Ol. Induction of macrophage apoptosis by ceramic and polyethylene particles in vitro. Biomaterials. 1999. 625-30.

35. Silva VV, Lameiras FD, Lobato ZI. Biological reactivity of zirconia hydroxyapatite composites.
Journal of Biomedical Materials Research. 2002.

36. Carinci F, Pezzetti F, Volinia S, Francioso F, Arcelli D, Farina E. Zirconium oxide : analysis of
MG63 osteoblast like cell response by means of a micreoarray technology. Biomaterials. 2004. 25(2):215-228.

37. Studart AR, Filser F, Kocher P, Gauckler LJ. Fatigue of zirconia under cyclic loading in water
and its implications for the design of dental bridges. Dental Materials. 2007. 23(1):106-14.

38. Gamborena I, Blatz MB. A clinical guidelines to predictable esthetics with zircnonium oxide
ceramic restorations. Quintessence of Dental Technology 2006. 29:11–23.

39. Piwowarczyk A, Ottl P. A clinical report and overview of scientific studies and clinical procedures conducted on the 3M ESPE Lava All ceramic system. Journal of Protsthodontic. 2005. 14(1):39-45.

40. Potiket N, Chiche G, Finger IM. In vitro fracture strength of teeth restored with different all
ceramic crowns systems. Journal of Prosthetic Dentistry. 92(5):491-5.

41. Coli P, Karlsson S. Fit of a nex pressure sintered zirconium dioxide coping. Journal of Prosthodontics. 2004. 17(1):59-64.

42. Fradeani M, Barduci G. Esthetic rehabilitation of severaly worn dentition with minimally invasive prosthetic procedures. The International journal of periodontics and restorative dentistry. 2012.

43. Laborde G, Lasserre JF, Botti S. Restaurations céramiques antérieures : les préparations
périphériques. Réalités Cliniques 2010. Vol. 21, n°3. 183-195.

44. Anusavice, Shen, Rawls. Phillip’s science of dental Materials 12th Editions. 2012.

45.. Denry I, Kelly JR. State of art of zirconia for dental applications. Dental Materials 2008. 24(3):299-307.

46. Etienne O, Anckenmann L. Restaurations esthétiques en céramique collée. CDP 2016.

47. Fradeani, Barducci, Bacherini. Esthetic rehabilitation of a worn dentition with a minimally invasive prosthetic procedure. International Journal of Esthetic Dentistry 2016. 11(1):16-35.

48. Koutayas AE, Vagkopoulou T, Pelekanos, Koidis P, Strub J. La zircone en dentisterie. The European Journal of Esthetic Dentistry. 2010.

49. Ferencz JL, Silva N, Navarro JM. High strength ceramics. Interdisciplibary perspectives. Quintessence books. 2014.

50. Ogolnik R, Picard B : Les ciments de scellement : étude comparative. Journal de Biomateriaux dentaires. 1998. 13:155- 172.

51. Jordana F, Choussat P, Colat-Parros J. Les ciments dentaires. Société Francophone de Biomatériaux Dentaires. 2010-2011.

52. Kern M. Bonding to oxide ceramics—laboratory testing versus clinical outcome. Dental Materials. 2015. 31(1):8-14.

53. Jacquot B, Panighi M. Les verres ionomères modifiés par adjonction de résine et les composites modifiés par adjonction de verre-ionomère. Journal de Biomateriaux dentaires. 1997. 2:179- 196.

54. Lasfargues J-J, Bonte E, Goldberg M, Jonas P, Tassery H, 1998. : Ciments verres ionomères
et matériaux hybrides. Encyclopédie Médico-chirurgicale. (Elsevier, Paris), Odontologie, 23-065-K-10, 18.

55. Leforestier E, Bolla M, Muller M, Bertrand MF, Medioni E : Les ciments verres ionomères
conventionnels. Journal de Biomateriaux dentaires. 2(2):153- 163

56. Ogolnik R, Picard B, Denry I : Cahiers de Biomatériaux dentaires, cahier 1 : Matériaux minéraux, cahier 2 : Matériaux organiques. 1992.

57. Piwowarczyk A, Lauer HC, Sorensen JA. The shear bond strength between luting cements
and zirconia ceramics after two pre-treatments. Operative Dentistry. 2005. 30(3):382-8.

58. Piwowarczyk A, Lauer HC, Sorensen JA. In vitre shear bond strength of cementing agents to
fixed prosthodontic restorative materials. Journal of Prosthetic Dentistry. 2004. 92(3): 265-73

59. Peutzfeldt A, Sahafi A, Flury S. Bonding of restorative materials to dentin with various luting
agents. Operatve Dentistry. 2011. 36(3):266-73.

60. Powis DR, Folleras T, Merson SA, Wilson AD. Improved adhesion of a glass ionomer cement
to dentin and enamel. Journal of Dentistry. 1982. 61(12):1416-22.

61. Ha SR. Biomechanical three dimensional finite element analysis of monolithic zirconia crown with different cement type. Journal of Advanced Prosthodontic. 2015. 7(6):475-483.

62. Piwowernick A, Vauer HC, Sorensen JA. The shear bond strength between luting cements and zirconia ceramics after two pre treatments. Opus Dental. 2005. 30(3), 382-388.

63. Diaz Arnold A, Vargas MA, Haselton D. Current status of luting agents for fixed prosthodontics. Journal of Prosthodontics Dental. 1999. 134-145.

64. G. Grégoire. Les systèmes adhésifs Hamélo-dentinaires avec mordançage préalable et rinçage. Biomatériaux Cliniques, 2016.

65. Grégoire G, Bayle MA. Les systèmes adhésifs amélo-dentinaires avec mordançage préalable
et rinçage. Biomatériaux Cliniques 2016 ; Vol 1 n°2, 26-36.

66. Grégoire G, Joniot S, Guignes P, Millas A. Denti permeability : self etching and one bottle dentin bonding systems. Journal of Prosthodontics Dental. 2003. 90:42-49.

67. Grégoire G, Delannée M, Lacomblet MP. Quekke est la place des nouveaux adhésifs universels dans notre exercice ? Clinic 2014 ; 35:135-140.

68. Toida T, Nakabayashi N. Effect of phosphoric acid etching on dentin for adhesion. J Dent Mater. 1996.

69. Vaidyanathan TK, J. Recent advances in the theory and mechanism of adhesive resin bonding to dentin : a critical review. Journal of Biomedical Materials Research B. 2009. 88(2):558-78.

70. Nakabayashi N, Pashley DH. Hybridization pf dental hard tissues. Tokyo : Quintessence. 1998.

71. Yoshida Y, Nagakane K, Fukuda R. Comparative study on adhesive performance of functional monomers. Journal Dentistry Restorative. 2004. 83(6):454-8.

72. Mizumo Y, Suzuki K, Kondo Y. Adhesiveness of resin to acide etched dentin. The Journal of the Japanese Society for Dental Materials and Devices Homepage. 1994.

73. Sharrock P, Grégoire G. Hema reactivity with demineralized dentin. J Dent 2010. 38(4): 331-5.

74. Xu J, Stangel I, Butler IS, Gilson DF. An FT raman spectroscopic investigation of dentin and collagen surfaces modified by 2-hydroxyethylmethacrylate. Journal of Dent Research. 1997. 76(1):596-601.

75. Moszner N, Salz U, Zimmermann J. Chemical aspects of self-etching enamel-dentin adhesives, a systematic review. Dental Materials. 2005 ;21:895-910.

76. De Munck J, Van Meerbeek B, Satoshi I, Vargas M, Yoshida Y, Armstrong S, Lambrechts P, Van Herle G. Microtensile bond strengths of one- and two-step self-etch adhesives to bur-cut enamel and dentin. American Journal of Dentistry. 2003. 16:414-420.

77. De Munck J, Van Landuyt K, Peumans M, Poitevin A, Lambrechts P, Braem M, Van Meerbeek B. A critical review of the durability of adhesion to tooth tissue: methods and results. Journal of Dental Research. 2005. 84:118-132.

78. Buonocore MG, Matsui A, Gwinnett AJ. Penetration of resin dental materials into enamel surfaces with reference to bonding. Archive of Oral Biology. 1968. 13(1):61-70.

79. Loguercio AD, Bittencourt DD, Baratieri LN, Reis A. A 36 month evaluation of self etch and etch and rinse adhesives in non carious cervical lesions. The Journal of American Dental Association. 2007. 138(4):507-14;535-7.

80. Probster K, Reiss B, Wiedhahn K, Kern M, Helfer M, Fages M, et al. La zircone: matériau d'avenir. Stratégie Prothétique. 2013.13(1):63-8.

81. Degrange M. Systèmes adhésifs auto-mordançants: une mode ou la voie du futur ? L'Information dentaire, 2004. 86:917-21.

82. Ivana Radovic, Francesca Monticelli, Cecilia Goracci, Zoran R Vulicevic, Marco Ferrari. Self-adhesive resin cements: a literature review. The Journal of Adhesive Dentistry. 2008 Aug. 10(4):251-8.

83. Firas Dabsie, Geneviève Grégoire, Patrick Sharrock. Critical surface energy of composite cement containing MDP (10-methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate) and chemical bonding to hydroxyapatite. Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition. 2012. 23(1-4):543-54.

84. Raphaela F Rodrigues, Carla M Ramos, Paulo A S Francisconi, Ana Flávia S Borges. The shear bond strength of self-adhesive resin cements to dentin and enamel: an in vitro study. The Journal Of Adhesive Dentistry. 2015. 113(3):220-7.

85. Passos SP, May LG, Barca DC, Ozcan M, Bottino M, Valandro LF. Adhesive quality of self-adhesive and conventional adhesive resin cement to Y-TZP ceramic before and after aging conditions. Operative Dentistry. 2010. 689-696.

86. Eduardo M da Silva, Luciana Miragaya, Carlos Eduardo Sabrosa, Lucianne C Maia. Stability of the bond between two resin cements and an yttria-stabilized zirconia ceramic after six months of aging in water.
Journal of Prosthetic Dentistry. 2014. 112(3):568-75.

87. Yang B., Barloi A., Kern M. Influence of air-abrasion on zirconia ceramic bonding using an adhesive composite resin. Dental Materials, 2010. 26(1):44-50

88. Gwinett AJ. Structure and composition of enamel. Operative Dentistry. 1992. 17(Suppl. 5):10-7.

89. Dan Liu, Edmond H.N. Pow, James Kit-Hon Tsoi, Jukka P. Matinlinna. Evaluation of four surface coating treatments for resin to zirconia bonding. journal of the mechanical behavior of biomedical materials 2014. 32: 300–309

Tables des illustrations :

- Figure 1 : Maille monoclinique (15)
- Figure 2 : maille quadratique ou tétragonale (15)
- Figure 3 : maille cubique (16)
- Figure 4 : Schéma des forces et effets exercés sur le joint dentoprothétique au cours du temps (22)
- Figure 5 : phosphate de zinc (27)
- Figure 6 : ciments polycarboxylates de zinc (27)
- Figure 7 : Ciments de verre ionomères (27)
- Figure 8 : Résistance à la compression des ciments (30)
- Figure 9 : Résistance à la traction des ciments (30)
- Figure 10 : Module d'élasticité des ciments dentaires (GPa), d'après la Société Francophone de Biomatériaux Dentaires (30)
- Figure 11 : Formule développée moléculaire du monomère MDP (36)
- Figure 12 : schématisation du sablage de l'intrados d'une prothèse (38)
- Figure 13 : M-Bond (39)
- Figure 14 : Rely X Unicem (3M ESPE) (39)
- Figure 15 : Multilink Sprint (IVOCLAR) (39)

- Tableau 1 : caractéristiques de certaines céramiques pour application médicale (14)
- Tableau 2 : Valeurs de résistance de liaison entre matériau de restauration et dentine avec différents ciments de scellement (32)
- Tableau 3 : Pourcentage de fracture adhésive entre ciment de scellement et dentine (32)
- Tableau 4 : La force d'adhésion de la zircone (Mpa) à la dentine avec différents ciments de scellement (33).

BRAUN Benjamin Thèse : 2021 TOU3 3007

ZIRCONE : SCELLER OU COLLER ?

RESUME EN FRANÇAIS : La littérature traditionnelle souligne l'efficacité du collage entre la zircone et certains ciments de scellement, de part la structure de ce biomatériau. Cependant, le développement des composites de collage amène le chirurgien dentiste à s'interroger sur de nouvelles méthodes et protocoles d'adhésion. En effet, l'utilisation du monomère fonctionnel 10-MDP s'avère cliniquement efficace, lorsque les conditions permettant une bonne adhésion sont respectées, au même titre que les ciments de scellement.

TITRE EN ANGLAIS : Zirconia : cementation or bonding ?

RESUME EN ANGLAIS : Traditional literature emphasizes the effectiveness of the bonding between zirconia and certain sealing cements, due to the structure of this biomaterial. However, the development of bonding composites leads the dental surgeon to wonder about new methods and adhesion protocols. Indeed, the use of the functional monomer 10-MDP proves to be clinically effective, when the conditions allowing good adhesion are met, in the same way as the sealing cements.

DISCIPLINE ADMINISTRATIVE : CHIRURGIE DENTAIRE**MOTS CLES :** Collage / zircone / ciments de scellement / chirurgien dentiste / protocole / adhésion / monomère fonctionnel 10-MDP.

INTITULE ET ADRESSE DE L'UFR :

UNIVERSITE TOULOUSE III-PAUL SABATIER Faculté de Chirugie Dentaire3, chemin des Maraichers31062 TOULOUSE CEDEX 9

DIRECTEUR DE THESE : Dr Pierre-Pascal POULET.