



**HAL**  
open science

# Étude de facteurs participant à l'adhésion d'une vitrocéramique enrichie au disilicate de lithium avec une résine d'assemblage sans potentiel adhésif

Axel Large

## ► To cite this version:

Axel Large. Étude de facteurs participant à l'adhésion d'une vitrocéramique enrichie au disilicate de lithium avec une résine d'assemblage sans potentiel adhésif. Sciences du Vivant [q-bio]. 2019. dumas-02408703

**HAL Id: dumas-02408703**

**<https://dumas.ccsd.cnrs.fr/dumas-02408703>**

Submitted on 13 Dec 2019

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

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

UNIVERSITE DE BORDEAUX  
U.F.R. D'ODONTOLOGIE

Année 2019

N°83

Thèse pour l'obtention du  
DIPLOME D'ETAT de DOCTEUR EN CHIRURGIE DENTAIRE

Présentée et soutenue publiquement par

**Axel LARGE**

Né le 01 Juillet 1992 à Bruges

Le 29/10/2019

**Etude de facteurs participant à l'adhésion d'une  
vitrocéramique enrichie au disilicate de lithium avec une  
résine d'assemblage sans potentiel adhésif**

Directeur de Thèse

Docteur Michel Bartala

Membres du Jury

Président	Madame C.BERTRAND	Professeur des Universités
Directeur	Monsieur M.BARTALA	Maître de Conférence des Universités
Rapporteur	Monsieur A.LASTRADE	Assistant Hospitalo-Universitaire
Assesseur	Madame A.POULON	Maître de Conférence des Universités





# UNIVERSITE DE BORDEAUX

MAJ 01/02/2019

Président M. TUNON DE LARA Manuel

Directeur de Collège des Sciences de la Santé M. PELLEGRIN Jean-Luc

## COLLEGE DES SCIENCES DE LA SANTE UNITE DE FORMATION ET DE RECHERCHE DES SCIENCES ODONTOLOGIQUES

Directrice	Mme BERTRAND Caroline	58-01
Directeur Adjoint à la Pédagogie	Mr DELBOS Yves	58-01
Directeur Adjoint – Chargé de la Recherche	M. FRICAIN Jean-Christophe	57-01
Directeur Adjoint – Chargé des Relations Internationales	M. LASSERRE Jean-François	58-01

### ENSEIGNANTS DE L'UFR

#### PROFESSEURS DES UNIVERSITES

Mme Caroline	BERTRAND	Prothèse dentaire	58-01
Mme Marie-José	BOILEAU	Orthopédie dento-faciale	58-01
M Sylvain	CATROS	Chirurgie orale	57-01
M Raphaël	DEVILLARD	Odontologie restauratrice et endodontie	58-01
Mme Véronique	DUPUIS	Prothèse dentaire	58-01
M. Bruno	ELLA NGUEMA	Sciences anatomiques et physiologiques - Biomatériaux	58-01
M. Jean-Christophe	FRICAIN	Chirurgie buccale – Pathologie et thérapeutique	57-01

#### MAITRES DE CONFERENCES DES UNIVERSITES

Mme Elise	ARRIVÉ	Prévention épidémiologie – Economie de la santé – Odontologie légale	58-02
Mme Cécile	BADET	Sciences biologiques	57-01
M. Etienne	BARDINET	Orthopédie dento-faciale	58-01
M. Michel	BARTALA	Prothèse dentaire	58-01
M. Cédric	BAZERT	Orthopédie dento-faciale	58-01
M. Christophe	BOU	Prévention épidémiologie – Economie de la santé – Odontologie légale	58-02
Mme Sylvie	BRUNET	Chirurgie buccale – Pathologie et thérapeutique	57-01
M. Jacques	COLAT PARROS	Sciences anatomiques et physiologiques	58-01
M. Jean-Christophe	COUTANT	Sciences anatomiques et physiologiques	58-01
M. François	DARQUE	Orthopédie dento-faciale	58-01
M. François	DE BRONDEAU	Orthopédie dento-faciale	58-01
M. Yves	DELBOS	Odontologie pédiatrique	58-01
M. Emmanuel	D'INCAU	Prothèse dentaire	58-01
M. Dominique	GILLET	Odontologie conservatrice – Endodontie	58-01
M. Jean-François	LASSERRE	Prothèse dentaire	58-01
M. Yves	LAUVERJAT	Parodontologie	57-01
Mme Odile	LAVIOLE	Prothèse dentaire	58-01
M. Jean-Marie	MARTEAU	Chirurgie buccale – Pathologie et thérapeutique	57-01
Mme Javotte	NANCY	Odontologie pédiatrique	58-01
M. Adrien	NAVEAU	Prothèse dentaire	58-01
M. Jean-François	PELI	Odontologie restauratrice – Endodontie	58-01
M. Philippe	POISSON	Prévention épidémiologie – Economie de la santé – Odontologie légale	58-02

M.	Patrick	ROUAS	Odontologie pédiatrique	56-01
M.	Johan	SAMOT	Biologie Orale	57-01
Mme	Maud	SAMPEUR	Orthopédie dento-faciale	56-01
M.	Cyril	SEDARAT	Parodontologie	57-01
Mme	Noélie	THEBAUD	Sciences biologiques	57-01
M.	Eric	VACHEY	Odontologie conservatrice – Endodontie	58-01

#### **AUTRES ENSEIGNANTS**

Mme	Audrey	AUSSEL	Sciences anatomiques et physiologiques	58-01
Mme	Elsa	GAROT	Odontologie pédiatrique	56-01

#### **ASSISTANTS**

Mme	Mathilde	BOUDEAU	Odontologie conservatrice – Endodontie	58-01
M.	Walid	BOUJEMAA AZZI	Odontologie conservatrice – Endodontie	58-01
Melle	Camille	BOULÉ-MONTPEZAT	Odontologie pédiatrique	56-01
Mlle	Anais	CAVARE	Orthopédie dento-faciale	56-01
M	Hubert	CHAUVEAU	Odontologie conservatrice – Endodontie	58-01
M.	Jean-Baptiste	CULOT	Fonctions/dysfonctions, imagerie, biomatériaux	58-01
M	Pierre-Hadrien	DECAUP	Fonctions/dysfonctions, imagerie, biomatériaux	58-01
Mme	Severine	DESCAZEUX	Odontologie conservatrice – Endodontie	58-01
Mme	Julia	ESTIVALS	Odontologie pédiatrique	56-01
M.	Cédric	FALLA	Prévention épidémiologie – Economie de la santé – Odontologie légale	56-02
Mme	Mathilde	FENELON	Chirurgie Orale	57-01
Mme	Agathe	GREMARE	Biologie orale	57-01
M	Mickaël	HYVERNAUD	Prothèse dentaire	58-01
Mme	Clémence	JAECK	Prothèse dentaire	58-01
Mme	Mathilde	JACQUEMONT	Parodontologie	57-01
Mme	Olivia	KEROUREDAN	Odontologie conservatrice – Endodontie	58-01
Mme	Claudine	KHOURY	Prévention épidémiologie – Economie de la santé – Odontologie légale	56-02
Mr	Antoine	LAFITTE	Orthopédie dento-faciale	56-01
M	Adrien	LASTRADE	Prothèse dentaire	58-01
M.	Emmanuel	MASSON REGNAULT	Chirurgie Orale	57-01
Mme	Marie	MÉDIO	Orthopédie dento-faciale	56-01
Mme	Aude	MENARD	Prothèse dentaire	58-01
M	Antoine	PEPELUT	Parodontologie	57-01
M	Florian	PITEU	Prothèse dentaire	58-01
Mr	Thibaut	ROULLAND	Prothèse dentaire	58-01
M.	François	ROUZÉ L'ALZIT	Prothèse dentaire	58-01
Mme	Rawen	SMIRANI	Parodontologie	57-01
Mme	Sophia	ZIANE	Odontologie conservatrice – Endodontie	58-01

## Remerciements

### A notre Présidente de thèse

Madame le Professeur Caroline BERTRAND

Professeur des Universités – Praticien Hospitalier

Directrice de l'UFR des Sciences Odontologiques

Sous-section Prothèse 58-02

*A vous qui nous faites l'honneur de présider ce jury. Je vous remercie pour votre engagement auprès des étudiants et particulièrement vos enseignements aux pensionnaires de Xavier Arnozan.*

*Veillez trouver ici l'expression de mon plus profond respect*

A notre Directeur de Thèse

Monsieur le Docteur Michel BARTALA

Maître de Conférences des Universités – Praticien Hospitalier

Sous-section Prothèse 58-02

*Vous m'avez fait l'honneur de diriger ce travail après l'avoir proposé. Pour vos qualités pédagogiques, votre passion pour l'art dentaire, et votre aide précieuse tout au long de mes années d'études, veuillez trouver ici le témoignage de mon respect et de ma profonde reconnaissance*

A notre Rapporteur de thèse

Monsieur le Docteur Adrien LASTRADE

Assistant Hospitalo-Universitaire

Sous-section Prothèse 58-02

*Merci de me faire l'honneur de participer à mon jury de thèse. Pour votre patience à enseigner l'art dentaire, veuillez trouver ici l'expression de ma haute considération et de mon profond respect*

A notre Assesseur

Madame le Docteur Angéline POULON

Maître de Conférences des Universités

*Vous m'avez fait l'honneur de m'accompagner tout au long de cette thèse. Je tiens particulièrement à vous remercier pour tout ce que vous m'avez appris pendant l'élaboration de ce travail, pour vos conseils avisés et votre disponibilité.*

*Veillez trouver ici le témoignage de ma reconnaissance et de ma profonde estime*

*Je tiens à remercier la société Ivoclar Vivadent, merci de m'avoir permis de réaliser ce travail par la fourniture précieuse d'échantillons de votre céramique*

*Merci également à GC France pour votre mise à disposition d'une résine d'assemblage dans le cadre de cette étude*

*J'adresse toute ma gratitude à tout le personnel de l'ICMCB, pour votre patience et votre disponibilité. Merci d'avoir participé à ma découverte du monde de la recherche*

*A mes parents, grands-parents et à mes sœurs, merci de toujours être présents et de tous faire qu'on soit là les uns pour les autres, de savoir que ce pilier de ma vie que vous êtes sera toujours présent. Je vous aime fort*

*A toute ma famille, merci à tout le monde de nous permettre de vivre des moments inoubliables dès qu'on trouve un instant pour se réunir. D'avoir été là pour moi toute mon enfance et encore aujourd'hui*

*A Laure, merci d'être à mes côtés et de partager ma vie, de m'amener du bonheur depuis déjà cinq ans. Merci pour ta présence et ton soutien, pour ton amour et pour tous nos moments passés ensemble*

*A tous mes amis du lycée (et même d'avant), aux enfants perdus, aux mousquetaires, aux gros zoubirs, aux copão. Merci pour tous les moments qu'on partage ensemble. Tant de souvenir ancrés à jamais et tant d'autres à venir*

*Aux merveilleuses personnes rencontrées pendant ces six années d'études et particulièrement à Chloé, Nadou, Adeline, Marie Lavaud, Mamour, Aymeric et David. Pour tous ces moments d'anthologie, que ce soit en TP ou à l'hôpital et en dehors de la fac. Ça n'aurait pas été aussi génial sans vous. Je vous rejoins enfin au club des docteurs*

## Table des matières

Introduction .....	13
PARTIE I : Analyse de la bibliographie.....	15
I. Les céramiques dentaires : .....	16
1.1 Définition : .....	16
1.2 Procédés de mise en forme : .....	17
1.2.1 Mise en forme par frittage au laboratoire : .....	17
1.2.2 Mise en forme par pressée : .....	18
1.2.3 Conception et Fabrication Assistées par Ordinateur (CFAO) : .....	19
1.3 Classification des céramiques dentaires : .....	21
1.4 Microstructure des céramiques : .....	21
1.4.1 Les céramiques vitreuses feldspathiques : .....	21
1.4.2 Les céramiques enrichies : .....	22
1.4.3 Les céramiques infiltrées : .....	26
1.4.4 Les céramiques polycristallines : .....	27
1.5 Assemblage d'une vitrocéramique : .....	28
1.5.1 Critères d'un assemblage performant : .....	28
1.5.2 Les produits d'assemblage : .....	28
II. Les traitements de surface utilisés en dentisterie – focus sur le silane.....	31
2.1 Sablage à l'alumine : .....	31
2.2 Traitement par acide fluorhydrique (HF) : .....	31
2.3 Traitement par silanisation : .....	32
2.4 Traitement pyrochimique : .....	32
2.5 Dépôt tribochimique de silicium.....	33
2.6 Autres méthodes : .....	33
2.7 Le cas des Silanes : .....	33
2.7.1 Historique : .....	33
2.7.2 Définition du silane : .....	34
2.7.3 Les théories d'action des agents de couplage : .....	37

2.7.4	Silane en agent de liaison .....	38
2.8	Silane en chirurgie dentaire.....	40
2.8.1	Protocole de traitements des surfaces de vitrocéramiques en dentisterie.....	42
PARTIE II : Partie expérimentale.....		44
I.	Matériaux et méthodes d'analyses :.....	45
1.1	Matériaux utilisés.....	45
1.2	Techniques de caractérisation utilisées.....	47
1.2.1	Profilomètre optique interférentielle (WYCO NT800 de VEECO):.....	47
1.2.2	Microscopie Électronique à Balayage (MEB JSM6360A de JEOL) :.....	48
1.2.3	La spectroscopie photoélectronique à rayons X ou XPS (spectromètre Thermo Scientific K-Alpha) : .....	48
1.2.4	Scratch-Test (Tribotechnic Millenium 100): .....	49
II.	Résultats et discussions.....	50
2.1	La pastille de vitrocéramique enrichie en disilicate de lithium :.....	50
2.2	Effet du traitement par HF : .....	54
2.3	Application du silane : .....	60
2.4	Application de la résine :.....	61
III.	Conclusion et perspectives :.....	65
Annexes.....		68
Bibliographie.....		76

## Introduction

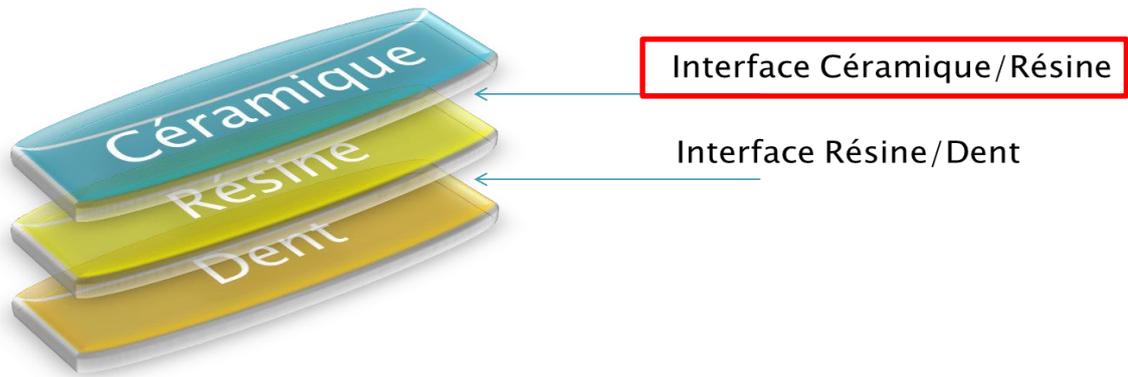
Aujourd'hui dans le métier de chirurgien-dentiste, les céramiques dentaires sont omniprésentes. Leur développement constant, associé à une demande toujours plus importante des patients pour des restaurations invisibles, a permis de les placer au premier rang des matériaux que nous utilisons. Si les restaurations métalliques visibles sont encore présentes, c'est souvent par une nécessité économique et non pour des raisons de performance mécanique ou esthétique.

Introduites depuis les années 1960 dans la dentisterie moderne, les céramiques ont d'abord eu un objectif purement esthétique. La modification des compositions et l'amélioration des propriétés de ces céramiques permettent aujourd'hui d'avoir notamment des propriétés mécaniques très intéressantes. Elles sont plus que jamais au cœur des restaurations utilisées depuis l'avènement du collage et vont de pair avec l'évolution d'une dentisterie *a minima* avec un objectif de conservation tissulaire au centre des décisions.

Ce travail composé d'une partie d'état de l'art du collage des céramiques et d'une partie expérimentale vise à mieux comprendre la chimie mise en jeu dans les différents protocoles de mise en place des céramiques par collage. Pour cela nous nous concentrerons sur une céramique enrichie au disilicate de lithium, matériau de premier choix dans de nombreuses restaurations, liant des qualités mécaniques et esthétiques, et figurant parmi les plus utilisées pour des indications de reconstitution tout céramique.

Par conséquent, nous étudierons les différentes étapes décrites pour obtenir un collage optimal aux tissus dentaires. Pour cela, nous regarderons plus précisément, les traitements de surface qui peuvent être réalisés au cabinet dentaire tels que les effets de l'acide fluorhydrique et du silane ainsi que leur protocole d'utilisation afin de préciser leurs applications. Dans les techniques de collage en dentisterie, faire adhérer une céramique aux différents tissus dentaires (émail/dentine) se fait par le biais d'une résine de collage.

L'assemblage en bouche d'une pièce de céramique va se faire *via* deux interfaces (Figure 1). Une interface 1 entre la résine d'assemblage et la pièce prothétique et une interface 2 entre la résine d'assemblage et la dent. Les mécanismes qui interviennent sur chacune des interfaces sont différents. Dans ce travail nous nous focaliserons sur la première interface.



**Figure 1 : Interfaces lors de l'assemblage d'une pièce prothétique**

Ce travail débutera par une étude de la bibliographie concernant les différentes céramiques utilisables en dentisterie ainsi qu'un état des lieux des connaissances sur le protocole de traitement de ces céramiques avant collage. **L'objectif est de mettre en avant le protocole d'utilisation de l'acide fluorhydrique et du silane qui peuvent ne pas toujours être clairs au niveau de leurs propriétés ou de leur mise en place ainsi que les effets des erreurs dans ce protocole.**

De plus nous essaierons de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu lors de l'application du silane d'un point de vue matériau et réactions chimiques. Une approche plus quantitative sera proposée afin d'établir un protocole d'étude avec une meilleure répétabilité.

# PARTIE I : Analyse de la bibliographie

## I. Les céramiques dentaires :

### 1.1 Définition :

Les céramiques sont des matériaux inorganiques qui peuvent être composés d'oxydes métalliques, de carbures, de nitrures ou de borures. Les céramiques présentent des liaisons chimiques fortes de nature ionique ou covalente leur conférant des propriétés spécifiques comme par exemple, leur fragilité (1-3). Elles peuvent être amorphes entièrement (c'est le cas des verres) ou partiellement, on parle alors de vitrocéramiques, ou totalement cristallisées.

En dentisterie, les céramiques utilisées sont composées à 99% d'oxydes.

Les bases de la couronne céramométallique avec un alliage noble (ex. Palladium-Ruthénium) ainsi que la formulation d'une céramique riche en feldspaths potassiques sont décrites dès 1962 par Weinstein (4). En 1970, l'utilisation de métaux non précieux participe à la démocratisation de cette technique.

L'avènement des restaurations sans métal commence avec McLean en 1965 (5). Il teste les premières céramiques alumineuses. Malheureusement, elles présentent de faibles propriétés mécaniques. Dans les années 1990, l'arrivée sur le marché de la zircone va permettre d'accélérer l'engouement pour les systèmes de prothèses dites « tout céramique ». Cela, coordonné à l'avènement des polymères de collage, a permis d'orienter le métier de chirurgien-dentiste vers la réalisation d'actes moins mutilants pour les patients.

Les évolutions se sont donc concentrées autour de deux voies : (6)

- La suppression des éléments métalliques tout en conservant les mêmes principes cliniques. L'effort de recherche a été concentré sur l'augmentation de la résistance mécanique des matériaux.
- L'avènement du collage de certaines catégories de céramiques. Le protocole clinique exploite maintenant des surfaces d'adhésion permettant la préservation des tissus dentaires.

Il existe une large variété de céramiques dentaires en termes de composition chimique ou de procédés de fabrication. Chaque système possède ses propres indications en fonction de ses caractéristiques. C'est au dentiste que doit revenir le choix du matériau à utiliser, pour chaque situation clinique en fonction des propriétés mécaniques et esthétiques désirées. En pratique, ce choix est souvent laissé en fait au prothésiste qui

n'est pas en mesure d'évaluer tous les paramètres cliniques. Cette situation peut donc amener des risques d'échec (fracture, rendu esthétique insuffisant).

## **1.2 Procédés de mise en forme :**

### **1.2.1 Mise en forme par frittage au laboratoire :**

Le technicien de laboratoire va apporter directement la poudre de céramique dans un liant sur le modèle en plâtre afin de la modeler selon la restauration souhaitée puis réaliser l'étape de frittage de la céramique. Selon le type de céramique, deux techniques sont utilisées :

- Les poudres de matériaux sont mélangées par le prothésiste dans une phase liquide. Le montage se fait par évaporation naturelle pour retirer l'eau. La cuisson est ensuite réalisée sous vide afin de retirer l'air, mais aussi afin de limiter la présence de pores, d'augmenter la tenue mécanique et d'améliorer les propriétés esthétiques. On chauffe le mélange au-dessus de la température de transition de la phase vitreuse voir au-dessus de sa température de fusion mais en dessous de celle des matériaux déjà cristallisés (7). La création manuelle de ces pièces peut laisser de nombreux défauts dans la céramique et à son interface avec l'infrastructure. Ces procédés sont très dépendants des conditions de réalisation, de cuisson et de la technique du prothésiste (3).

Cette mise en forme est utilisée pour réaliser la partie esthétique des restaurations. Elle sert de céramique d'émaillage, partie permettant d'obtenir un rendu esthétique satisfaisant et doit reposer sur une infrastructure (céramique ou métallique). En effet, les propriétés mécaniques de ces céramiques cosmétiques sont insuffisantes.

- Avec la création des céramiques infiltrées de type In-Ceram®(VITA) dans les années 1980, est apparue la technique de la barbotine (8). L'infrastructure est ensuite émaillée par une technique traditionnelle avec une céramique vitreuse. La technique de la barbotine n'est aujourd'hui plus utilisée en France puisque les céramiques In-Ceram® ont été retirées du marché en 2015.

### 1.2.2 Mise en forme par pressée :

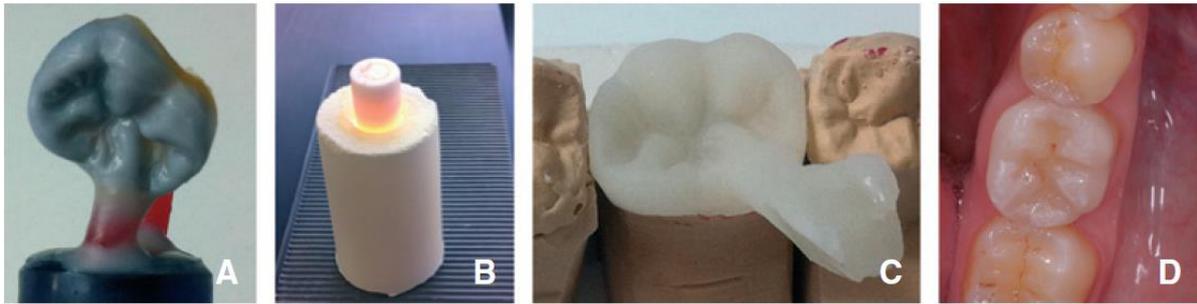


Figure 2 : Réalisation d'une couronne monolithique en IPS e.max® Press (6). A) Réalisation de la maquette en cire. B) Lingotin chauffé puis mis en position sur le cylindre. C) Céramique après pressée sur le modèle positif unitaire (M.P.U). D) Vue intrabuccale de la restauration après maquillage.

Dans les années 1990, des céramiques à bas point de fusion ont été introduites sur le marché, permettant l'utilisation dès 1991 de la première céramique pressée. Ces céramiques, destinées à être pressées, sont conditionnées sous forme de lingotins. La technique utilisée repose sur le principe de la cire perdue (technique identique à celle utilisée pour la coulée de pièces métalliques). La maquette en cire est travaillée sur le modèle en plâtre puis une mise en revêtement est réalisée (Figure 3). Le cylindre obtenu est préchauffé, puis le lingotin est chauffé. Il est ensuite placé au-dessus du cylindre puis pressé à l'intérieur afin de venir remplacer l'espace occupé par la cire. Après refroidissement, les restaurations sont démoulées (Figure 4).



Figure 3 : Mise en revêtement de restauration de type couronnes. Photos issues du manuel d'utilisation d'Ivoclar-Vivadent.



Figure 4 : Démoulage des restaurations après pressée. Photos issues du manuel d'utilisation d'Ivoclar-Vivadent.

La restauration est ensuite ajustée puis maquillée et glacée (produit de glaçure spécifique permettant l'incorporation de colorants adaptés pour chaque patient et devant être recuit). On peut également retirer une partie de la céramique (« cut-back ») dans les zones esthétiques afin de réaliser un émaillage avec une céramique plus translucide et augmenter le rendu esthétique (3).

Ce procédé a été rapidement adopté car l'utilisation au préalable de la technique de cire perdue était déjà maîtrisée par les prothésistes. De plus, les équipements nécessaires à la pressée coûtent peu cher (9).

Les premières céramiques pressées ont été infiltrées par de la leucite ( $KAlSi_2O_6$ ), 35 à 45% du volume. La deuxième génération de céramiques pressées contient environ 65% du volume de disilicate de lithium ( $Li_2O-2SiO_2$ ) sous forme cristallisée. Leur résistance à la rupture est plus de deux fois supérieure à celle de la première génération. Leurs bonnes propriétés a conduit à leur utilisation massive et au développement de blocs pour une utilisation en conception et fabrication assistées par ordinateur (CFAO), procédé aujourd'hui au cœur de nombreuses innovations afin de s'affranchir de paramètres opérateur dépendants pouvant nuire aux propriétés finales des matériaux (10). Certaines céramiques présentent cependant des propriétés mécaniques inférieures lorsqu'elles sont usinées (ex. IPS e.max® Press Vs IPS e.max® CAD)

### 1.2.3 Conception et Fabrication Assistées par Ordinateur (CFAO) :



Figure 5 : Bloc de la gamme IPS e.max® de Ivoclar-Vivadent destinée à être usinés. La couleur bleue vient d'une cuisson partielle des blocs avant usinage. Photo issue de la brochure fabricant Ivoclar-Vivadent.

En 1985, le premier inlay produit par une machine de CFAO au cabinet dentaire est mis en place en bouche chez un patient, à l'Université de Zurich (11). L'usinage d'une pièce de céramique se fait à partir d'un bloc comme ceux présentés Figure 5. Ce bloc est créé par l'application d'une pression isostatique élevée sur un système encapsulé dans lequel sont disposées les poudres de céramiques. Le frittage est alors réalisé en maintenant

cette pression afin d'obtenir un bloc possédant des propriétés chimiques et physiques régulières et surtout reproductibles (9). Le bloc obtenu est ensuite usiné selon le modèle CFAO.

La CFAO permet de réaliser les étapes de création de la céramique de façon industrielle, reproductible et standardisée. L'avantage de cette technique est la réduction des défauts comme les porosités présentes dans les céramiques frittées (10,12,13).

Ce procédé a aussi permis l'arrivée sur le marché de nouvelles céramiques polycristallines comme la zircone ( $ZrO_2$ ) par exemple. Ce type de céramique étant très compliqué à mettre en œuvre pour des restaurations dentaires avec les moyens classiques (pressée, barbotine, ...). La zircone jusqu'alors avait principalement été utilisée en implantologie ou testée pour des reconstitutions corono-radiculaires.

Procédé de Fabrication	Phase Cristallisé	(%) Phase Cristallisée	Dureté (MPa)	Nom Commercial	Marque
Pressée	Leucite	35	100	IPS Empress®	Ivoclar-Vivadent
<b>Pressée</b>	<b>Disilicate de lithium</b>	<b>65</b>	<b>300</b>	<b>IPS e.max® Press</b>	<b>Ivoclar-Vivadent</b>
Pression à sec puis frittage	Alumine	Très Important	610	Procera®	Nobel Biocare
Barbotine	Alumine	67-68	600	In-Ceram® Alumina	Vita
Barbotine	Spinelle	65-68	380	In-Ceram® Spinel	Vita
Barbotine	12 Ce-TZP-Alumine	67	630	In-Ceram® Zirconia	Vita
CFAO	Disilicate de Lithium	65	280	IPS e.max® CAD	Ivoclar-Vivadent

Tableau 1 : Liste non exhaustive de différentes céramiques en fonctions de leur procédé fabrication et de leur phase cristallisée (10). La dureté ainsi que le pourcentage de phase cristallisée ainsi que le nom commercial sont présentés

### **1.3 Classification des céramiques dentaires :**

A mesure de l'apparition des céramiques en dentisterie, des classifications ont été développées afin de permettre une meilleure vision des matériaux disponibles. Trois classifications différentes ont été retenues :

- Chronologique des principales évolutions dans le domaine des céramiques (1,4,6).
- Selon leurs températures de fusion (SADOUN M. 1995)(1).
- Selon la nature chimique, les procédés de mise en forme ou la microstructure. C'est la classification la plus récente, proposée par Sadoun et Ferrari (14).

### **1.4 Microstructure des céramiques :**

La classification selon la microstructure est la plus intéressante d'un point de vue clinique car elle est liée directement aux indications et à la réalisation.

On peut distinguer quatre catégories de céramiques (3,15) :

→Catégorie 1 – Les vitrocéramiques feldspathiques.

→Catégorie 2 – Les vitrocéramiques enrichies. Cette catégorie appartient aux vitrocéramiques, mais sera dissociée dans cette thèse, du fait de sa large utilisation dans le domaine clinique ces dernières années. Elle présente une matrice céramique vitreuse renforcée par des grains cristallisés (leucite ou disilicate de lithium).

→Catégorie 3 – Les céramiques infiltrées (par de l'alumine ou de la zircone par exemple).

→Catégorie 4 – Les céramiques polycristallines telles les 100%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et 100%  $\text{ZrO}_2$ .

#### **1.4.1 Les céramiques vitreuses feldspathiques :**

Les céramiques vitreuses feldspathiques sont obtenues principalement à partir de silice ( $\text{SiO}_2$ ) avec des quantités variables d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Ce sont donc des verres aluminosilicates alcalins. Les autres composants sont les feldspaths et les modificateurs de teinte.

Les feldspaths et feldspathoïdes sont utilisés pour abaisser la température de fusion du mélange contenant de la silice ( $T_{\text{fusion}} = 1650^\circ\text{C}$ ) tout en aboutissant à un matériau vitreux et transparent. C'est le constituant principal (+/- 75%) des vitrocéramiques

dentaires. Ce composé cristallin permet de modifier le coefficient de dilatation thermique (CDT) du matériau. Cet élément important doit être modifié pour se rapprocher du CDT du matériau d'infrastructure afin de permettre une mise en tension progressive de la céramique sans fracture lors du refroidissement (16).

Certains autres oxydes sont également utilisés afin de modifier les températures de fusion, les CDT ou les propriétés optiques de ces céramiques. On retrouve des opacifiants ( $ZrO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $TiO_2$ ), des fondants ( $B_2O_3$ ,  $Na_2B_4O_7$ ) qui abaissent la température de cuisson ou des colorants (oxydes métalliques et terres rares) (1).

Pour la fabrication, les composants sont tout d'abord broyés sous forme de poudre de diamètre variant de 4 à  $100\mu m$ . Ces poudres sont ensuite mélangées avec de l'eau à saturation puis elles sont frittées à  $1300^\circ C$ . A ce stade, on parle de fritte. Celle-ci est à nouveau broyée sous forme de poudre avec adjonction de colorants et de plastifiants hydrosolubles pour faciliter la mise en forme puis de nouveau frittées (1).

#### 1.4.2 Les céramiques enrichies :

Les céramiques enrichies sont des vitrocéramiques. Elles possèdent une phase vitreuse et une (ou des) phase(s) cristallisée(s). Devant leur utilisation croissante depuis de nombreuses années et l'augmentation de leur domaine d'application, l'étude de ces vitrocéramiques pour les applications dentaires est séparée de celles des vitrocéramiques classiques. Par rapport aux vitrocéramiques classiques, celles-ci comportent des phases cristallisées dans la matrice amorphe telles que : la fluoroapatite, la leucite, le silicate ou le disilicate de lithium et l'oxyapatite. Ceci entraîne une amélioration des propriétés mécaniques mais également une diminution de la translucidité de la céramique et donc des qualités mimétiques et esthétiques (17).

Sur le marché, les céramiques enrichies les plus disponibles et les plus utilisées sont celles enrichies à la Leucite ou au Disilicate de Lithium.

##### 1) Céramique renforcée à la Leucite :

La composition basique de cette céramique est une céramique feldspathique constituée de 63% de  $SiO_2$ , 19% d' $Al_2O_3$ , 11% de  $K_2O$ , 4% de  $Na_2O$ . La leucite est un minéral feldspathoïde appartenant à la famille des tecto-silicates ( $KAlSi_2O_6$ ). Une augmentation, dans le verre aluminosilicate de départ du pourcentage d'oxyde de potassium ( $K_2O$ ) permet de créer de la leucite dans la céramique. Sous l'effet d'une augmentation de

température, il subit une transformation de phase passant d'une forme tétragonale à température ambiante à une forme cubique au-delà de 600° (3). Les forces internes compressives entre la matrice et les cristaux issus du refroidissement, tout comme la disparition importante de cristaux de petite taille dans la matrice de verre améliorent significativement les qualités mécaniques. Leur mise en forme peut se faire par injection (pressée/coulée) à haute température (IPS Empress® Esthetic Ivoclar-Vivadent / GC Initial LRF GC) ou par CFAO (IPS Empress® CAD Ivoclar-Vivadent).

Quelques données sur les propriétés mécaniques fournies par le fabricant sont présentées Tableau 2.

	IPS Empress® (leucite)	IPS e.max® Press	IPS e.max® CAD	Zr TZP
Résistance à la flexion (MPa)	160	400	360	1100
Dureté Vickers (MPa)	5900	5800	5800	13000
Résistance à la fracture (MPam <sup>0.5</sup> )	1.2	2.7	2.5	5.5
Module d'Elasticité (GPa)	70	95±5		205
Densité		2.5±0.1 g/cm <sup>3</sup>		6.08g/cm <sup>3</sup>
Coefficient de dilatation thermique (100-500°C)		10.55±0.35 .10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>		10,5±0,2.10 <sup>-6</sup> .K <sup>-1</sup>
Solubilité chimique (Normes ISO 6872/9693)		40±10µg/cm <sup>-2</sup>		

**Tableau 2 : Présentation des propriétés physiques renseignées par les constructeurs de différentes générations de céramiques (18).**

## 2) Céramique renforcée au disilicate de lithium :



Figure 6 : Présentation de lingotins de céramique enrichie au disilicate de lithium (IPS e.max® Press, brochure Ivoclar-Vivadent).

Les céramiques au disilicate de lithium connaissent un grand succès pour la réalisation des restaurations esthétiques en céramique collée du fait d'une résistance mécanique nettement augmentée en comparaison des céramiques feldspathiques et ayant un potentiel esthétique grâce à des opacité/translucidité, opalescence et teinte très variées. Une étude rétrospective américaine a établi qu'elles sont préférentiellement choisies pour des restaurations unitaires antérieures en comparaison avec une céramique à armature zircone ou une céramique enrichie à la leucite (19). Cette vitrocéramique est apparue en 1998, commercialisée par Ivoclar-Vivadent sous forme de lingotins pour pressée (Figure 6).

La phase cristalline qui se forme lors de la fabrication est du disilicate de lithium ( $\text{Li}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$ ) et représente 70% en volume de la vitrocéramique. Les grains cristallisés mesurent de 3 à  $6\mu\text{m}$ , la microstructure est formée par de nombreux cristaux dans toutes les directions et de morphologie de type « aiguille ». Une seconde phase cristalline, composée d'orthophosphate de Lithium ( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ) est présente en faible volume dans cette matrice.

Du point de vue de la résistance mécanique, ces aiguilles permettent que les fissures soient déviées ou réparties. Le risque de propagation est donc diminué du fait de l'orientation cristallographique lié au procédé de mise en forme. Leur forme spécifique (Figure 7) ainsi que leur volume important permet une action efficace sur la propagation des fissures de la même façon que pour un composite fibré. La résistance à la flexion est ainsi augmentée jusqu'à 350MPa (donnée fabricant).

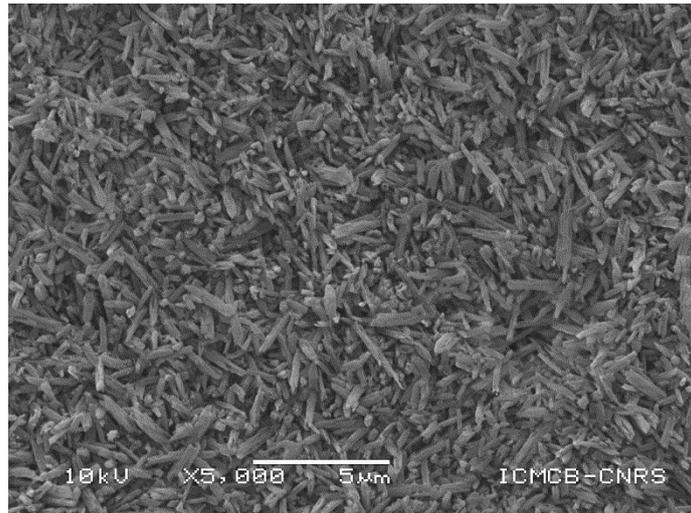


Figure 7 : Image de Microscopie Electronique à Balayage (M.E.B) d'une céramique enrichie au disilicate de lithium, mordancée à l'acide fluorhydrique mettant en évidence la morphologie en « aiguilles » des phases cristallisées. Grossissement x5 000.

Cette vitrocéramique présente une translucidité très importante et intéressante d'un point de vue clinique du fait de la proximité du comportement optique de la matrice vitreuse et de la phase cristalline, diminuant ainsi les phénomènes de diffusion et de diffraction de la lumière traversant le matériau (7). Baldissara et al ont montré de très bons résultats concernant la translucidité de cette vitrocéramique (20).

Leur mise en forme se fait par injection (pressée/coulée) à la température de 850°C pour l'IPS e.max® Press d'Ivoclar-Vivadent ou la GC Initial LiSi press de GC ou encore par usinage à partir du même matériau conditionné en bloc pour l'IPS e.max® CAD.

Le procédé de fabrication CFAO utilise des blocs (Figure 5) devant être recuit à 920°C après usinage. Ces blocs présentent des grains cristallisés composés de métasilicate de Lithium de 0,2 à 1µm avec une résistance à la flexion de seulement 130MPa. Durant le second processus de cristallisation, les grains se transforment, grandissent jusqu'à atteindre de 0,5 à 5µm donnant lieu à une augmentation de la résistance à la flexion, jusqu'à 360MPa (17,21).

Composition :	Quartz (SiO <sub>2</sub> ) 57-80%, oxyde de lithium (Li <sub>2</sub> O) 11-19%, oxyde de Zinc (ZnO) 0-8%, oxyde de Zirconium (ZrO <sub>2</sub> ) 0-8%, oxyde de potassium (K <sub>2</sub> O) 0-13%, oxyde phosphorique (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) 0-11%, autre adjuvant 0-10%.  70% cristaux de disilicate de lithium (Li <sub>2</sub> O-2SiO <sub>2</sub> )
---------------	--

Tableau 3 : Présentation de la composition de l'IPS e.max® Press fournie par Ivoclar-Vivadent. Matériau utilisé dans cette étude.

Pour ses très bonnes propriétés optiques et mécaniques, sa facilité de mise en œuvre et la possibilité de collage qu'elle offre, la céramique enrichie au disilicate de lithium est,

aujourd'hui, incontournable dans les restaurations céramiques en chirurgie dentaire. Elle assure une approche minimalement invasive des traitements.

En effet on peut se permettre d'envisager tout type de restauration telles que des facettes, des chips, des inlays/onlays, des couronnes périphériques, des bridges (de trois éléments, jusqu'à la deuxième prémolaire). Elle peut être utilisée en pièce monolithique, avec un maquillage de surface ou en tant qu'armature avec stratification dans un second temps d'une céramique d'émaillage.

De nombreuses études tendent à montrer que les taux de succès et de survie de ce type de restaurations en disilicate de lithium sont très satisfaisants à moyen terme (1an, 2ans et 5ans), allant de 96 à 100% de survie à 3 ans et toujours supérieur à 90% à 6 ans (22-24).

L'IPS e.max<sup>®</sup> est leader du marché car dépositaire du brevet initial. Depuis quelques années, d'autres sociétés mettent en circulation des céramiques basées sur le disilicate de lithium (GC Initial LiSi Press<sup>®</sup> ; Vintage LD Press<sup>®</sup>, Shofu).

Depuis 2016 VITA propose une céramique enrichie au disilicate de lithium dopée à l'oxyde de Zirconium. Cette céramique (Vita Suprinity<sup>®</sup>) est présentée comme ayant les propriétés optiques excellentes d'une céramique de type disilicate de lithium avec une augmentation des propriétés mécaniques.

**L'IPS e.max<sup>®</sup> Press est la céramique choisie pour cette étude car elle est toujours incontournable. Elle présente de très bonnes propriétés mécaniques ainsi que des propriétés optiques très intéressantes, permettant d'envisager des restaurations durables même pour des pièces soumises à des contraintes importantes (ex. onlay en secteur postérieur) ou une utilisation en secteur esthétique (facette antérieure).**

### 1.4.3 Les céramiques infiltrées :

Le principe des céramiques infiltrées est apparu en 1988 (InCeram<sup>®</sup> de Vita). Ces céramiques sont créées par le processus de la barbotine et permettent une augmentation des propriétés mécaniques. Elles ont été une étape importante dans l'amélioration des procédés des systèmes tout céramique (7,25). Ces céramiques ont été retirées de la vente en 2015 par VITA au profit des céramiques polycristallines.

#### 1.4.4 Les céramiques polycristallines :

Ces céramiques sont créées par frittage direct des poudres céramiques entre elles, sans ajout de phase vitreuse pour obtenir un matériau 100% cristallisé, avec le moins de défaut possible (pores,...). Elles sont conditionnées en bloc et disque pour être mises en œuvre par CFAO. Il existe essentiellement deux types de céramiques polycristallines :

Les céramiques alumineuses : la première céramique alumineuse, c'est-à-dire à base d'alumine  $Al_2O_3$ , dense a été commercialisée par Nobel Biocare® sous le nom de Procera®. Les indications sont similaires à celles de l'In-Ceram Alumina (26). Malgré de nombreux avantages et de très bonnes propriétés optiques, elles ont été progressivement abandonnées au profit de la zircone,  $ZrO_2$ , pour des raisons économiques.

Les céramiques de type zircone : introduite au début des années 1990, elles sont les plus récentes des céramiques introduites en dentisterie. Elles présentent une microstructure très régulière et compacte, avec des grains cristallisés de petite taille ( $0,4\mu m$ ). De plus, elles ont les meilleures propriétés mécaniques et une biocompatibilité très élevée (27,28).

Le développement de l'utilisation de la zircone dans les restaurations, d'abord en armature, puis en pièce monolithique, a été considérable ces dernières années principalement grâce à des propriétés mécaniques très supérieures aux céramiques précédemment citées (Tableau 2). Toutefois son point faible reste le rendu esthétique du à une opacité importante.

**Les céramiques polycristallines sont aujourd'hui, avec les céramiques hybrides, au cœur des recherches en matière d'innovation afin de proposer un matériau aux qualités mécaniques adaptées aux restaurations et à leur sollicitation en milieu buccale tout en préservant un rendu esthétique optimal.**

**Grâce à cette étude bibliographique sur les céramiques utilisées en restauration pour l'odontologie, on a pu voir que les céramiques enrichies au disilicate de lithium présentent aujourd'hui les meilleurs compromis en terme de propriétés mécaniques et de rendu esthétique de qualité. Devant son utilisation grandissante, c'est ce type de céramique qui est choisie pour cette étude sur le collage. Toutefois, pour un praticien, il sera indispensable de maîtriser plusieurs techniques de collage et de préparations de différents types de céramique afin de répondre à tous les défis cliniques.**

## **1.5 Assemblage d'une vitrocéramique :**

### **1.5.1 Critères d'un assemblage performant :**

Lorsqu'une restauration prothétique est placée, certaines caractéristiques importantes sont recherchées tant sur le plan chimique que sur le plan de l'usage clinique.

Les matériaux utilisés pour l'assemblage doivent présenter une innocuité maximale. Leur comportement mécanique doit se rapprocher au maximum du comportement du complexe amélo dentinaire. Quant aux propriétés optiques, l'objectif est d'atteindre un continuum entre la restauration, le matériau d'assemblage et la dent dans les phénomènes lumineux (transmission, réfraction, ...).

Il est admis que pour ces différents critères, l'utilisation du collage donne de meilleurs résultats que l'assemblage par scellement (29,30).

### **1.5.2 Les produits d'assemblage :**

#### ***i) Le collage :***

En 1951, Oscar Hager développe la première molécule diméthacrylate. En 1962, Rafael Bowen introduit la première grande molécule hydrophobe de type diméthacrylate, le Bis-GMA. Pour pallier à sa viscosité importante, il a été incorporé du triéthylenglycoldiméthacrylate (TEGDMA). Cette combinaison de monomère est la plus utilisée en dentisterie, depuis son introduction en 1969 (31).

Lorsqu'elle est collée, la céramique fait corps avec la dent par l'intermédiaire de la résine de collage, cela permet de réduire la propagation des fissures et d'augmenter la résistance à la fatigue (32,33).

On peut classer les colles en fonction de leur mode de prise (chémopolymérisable, photopolymérisable ou duale) ou en fonction de leurs propriétés adhésives (colle avec potentiel adhésif intrinsèque, colle sans potentiel adhésif et les colles auto-adhésives).

#### ***ii) Composition***

Les résines de collage, sont des matériaux composites hétérogènes. Elles se composent d'une phase organique résineuse et d'une phase inorganique que sont les charges minérales incorporées et qui sont liées par un agent de couplage de type silane. Les charges minérales, de par leur quantité et leur taille, vont modifier les propriétés

physicochimiques des résines d'assemblage. On trouve enfin des agents permettant l'initiation de la polymérisation.

### *iii) Les colles sans potentiel adhésif :*

Ces colles nécessitent l'utilisation d'un système adhésif amélo dentinaire préalable, ayant la capacité de se lier d'une part aux tissus dentaires et d'autre part aux résines d'assemblage. Ces colles sont majoritairement duales ou photopolymérisables.

Ces colles sont proches des composites de restaurations. Depuis quelques années, des composites de restauration microhybrides sont utilisés en lieu et place de ces résines. Un protocole strict doit être respecté.

Ces résines ne possédant pas de potentiel adhésif propre, leur adhésion repose entièrement sur les traitements préalables réalisés au niveau dentaire. Ces principes sont aujourd'hui connus mais sont encore très étudiés et en constante évolution. Ces traitements concernent l'interface résine d'assemblage/dent, qui n'est pas le sujet de cette thèse. Concernant l'adhésion aux restaurations prothétiques, il est nécessaire d'effectuer au préalable des traitements de surface qui vont différer selon le type de restauration envisagé. Ces protocoles seront abordés dans le paragraphe 2.8.1

### *iv) Les colles auto-adhésives :*

Toutes les colles autoadhésives sont à prise duale (chémo et photopolymérisable) et nécessitent donc le mélange de deux pâtes afin d'initier la polymérisation chimique. Elles sont dites auto-adhésives car d'après les fabricants elles ne nécessitent aucun traitement de surface au niveau de la dent ou de la restauration préalablement au collage. La première apparue sur le marché est le RelyX Unicem™ de 3M en 2003.

Ces colles auto adhésives ont une composition inspirée des ciments verres ionomères modifiés par adjonction de résine (CVIMAR) et des colles composites. On retrouve des monomères méthacryliques capables de polymériser sous l'action d'initiateurs (chimiques ou photoniques). La polymérisation est de type radicalaire et aboutit à la formation de polymères de haut poids moléculaire.

On retrouve également des monomères méthacryliques acides présentant des fonctions carboxyliques acides ou phosphoriques capables de déminéraliser et d'infiltrer les surfaces dentaires et des matériaux de reconstitution. Enfin, elles contiennent des charges minérales (comme les composites) et des charges basiques réactives (charges

aluminosilicates fluorées) comme les ciments verres ionomères (CVI) intervenant dans les propriétés mécaniques.

En 2004, De Munck et al. (34) réalisent une étude afin de mieux appréhender les mécanismes du collage d'une colle autoadhésive, le RelyX Unicem™. Il ressort qu'en comparaison d'une résine de type Panavia™, la force d'adhésion est moindre. Au niveau de l'émail, des valeurs d'adhésion similaires aux colles classiques sont retrouvées après mordantage préalable à l'acide orthophosphorique. Au niveau de la dentine, l'adhésion se fait par attaque de la boue dentinaire (« smear layer ») qu'il ne faut donc pas éliminer.

Concernant l'adhésion aux céramiques, en 2010, Zhang et Degrange (35) ont étudié les différences d'adhésion de quatre colles autoadhésives en comparaison de colles à potentiel adhésif, avec des protocoles de traitement de surface différents. Ils rapportent que quel que soit le protocole, les résines en plusieurs étapes avec prise duale ont de meilleures performances que les résines auto-adhésives.

## II. Les traitements de surface utilisés en dentisterie – focus sur le silane

Les traitements de surface en dentisterie visent à augmenter la rugosité et donc promouvoir les phénomènes d'adhésion mécanique. Ils créent également une augmentation de la surface disponible et de contact avec les grains cristallisés pour l'infiltration des modes de jonction adhésifs et si une adhésion par liaison chimique est présente, cela devrait normalement augmenter son efficacité. On recherche également à augmenter la mouillabilité des produits utilisés pour le collage. Cinq méthodes seront décrites, selon leur action purement mécanique ou chimique ou encore leur action combinée mécano-chimique.

### 2.1 Sablage à l'alumine :

La procédure classique de traitement de nombreuses pièces de céramique au laboratoire passe par le sablage avec des particules d'alumine de 30 à 50µm. Pendant ce processus, des particules d'alumine peuvent se retrouver incrustées à la surface de la céramique. Le but de ce traitement est de créer une rugosité de surface et de mettre la surface en compression ce qui est reconnu comme bénéfique respectivement pour l'adhésion et la limitation de la délamination. Cette méthode est utilisée pour les métaux durs comme pour tous les types de céramiques (des précautions selon le matériau traité et son épaisseur peuvent être envisagées, par exemple une diminution de pression pour une céramique feldspathique fine). Concernant l'IPS e.max® Press, le fabricant conseil de ne pas sabler la restauration, car cela endommagerait la surface de la céramique et réduirait fortement sa résistance.

### 2.2 Traitement par acide fluorhydrique (HF) :

L'acide fluorhydrique (HF) a de nombreuses applications dans des domaines tels que le mordantage sur verre ou l'élimination des oxydes de métaux. Cet acide est très corrosif et permet de dissoudre de nombreux composants organiques ou inorganiques et dans le cas des vitrocéramiques enrichies au disilicate de lithium, d'éliminer la phase vitreuse.

En dentisterie il permet le mordantage des pièces de vitrocéramique avant collage ainsi que lors de réparation de céramiques. Cependant, son utilisation directe en bouche doit être évitée ou réalisée strictement sous champ opératoire (digue) du fait des dangers

chimiques que représente cet acide. Lors du traitement par HF d'une vitrocéramique, la matrice vitreuse de la céramique est dissoute, créant ainsi du relief. En effet, on a :  $\text{SiO}_2(\text{s}) + 6\text{HF}(\text{aq}) = \text{H}_2[\text{SiF}_6]_{\text{aq}} + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ . Le HF est un acide faible, on le trouvera dissocié sous la forme :  $\text{HF}(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{F}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$  ou  $\text{HF}(\text{aq}) = \text{F}^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq})$ . Il est hautement corrosif et toxique pour l'homme car il pénètre très rapidement dans les tissus et cause des lésions internes étendues. Dans un cabinet dentaire, les gels de HF ont une teneur réelle entre 5 et 10% d'acide, ne dispensant pas les praticiens d'utiliser les bons équipements de protections individuels (EPI) (36).

### **2.3 Traitement par silanisation :**

Le silane, dont un exemple est donné Figure 8, est utilisé pour promouvoir l'adhésion entre deux surfaces en formant un film siloxane (37).

La silanisation signifie l'application d'un silane en tant qu'agent de couplage. Le silane est utilisé pour promouvoir l'adhésion entre une résine d'assemblage et une céramique à base de silice ou un métal/alliage ayant subi un traitement. Le mécanisme va dépendre du substrat utilisé. Le but est d'obtenir une couche de SiOH en surface capable de créer d'autres liaisons par la suite (cf. méthode pyrochimique et tribochimique). Ce procédé sera approfondi dans la deuxième partie de ce chapitre.

### **2.4 Traitement pyrochimique :**

Il existe différents systèmes utilisant cette méthode tels que Silicoater™ (Heraeus-Kulzer, Wehrheim, Allemagne) ou les dispositifs PyrosilPen™ (SurA Instruments, Jena, Allemagne).

Après la mise en route du système, une solution de tétraéthoxy silane est projetée à travers une flamme et se décompose. Des cristaux  $\text{SiO}_x\text{-C}$  sont créés. La surface de l'objet au contact de la flamme est alors couverte de ces petits cristaux qui s'y lient par des liaisons faibles de type Van-der-Waals. Cette couche de l'ordre de  $100\mu\text{m}$  reproduit le comportement d'une surface vitreuse et peut être silanisée avec du 3-méthacryloxypropyltriméthoxysilane, utilisé classiquement pour les céramiques à phase vitreuse (38).

Les substrats pouvant être utilisés dans cette méthode sont les alliages métalliques non précieux utilisés en dentisterie, les métaux nobles et les céramiques dentaires (37). L'objectif est de remplacer les techniques utilisant de l'acide fluorhydrique.

Toutefois ce traitement se révèle moins efficace pour les céramiques vitreuses (38) car contrairement aux métaux ou alliages métalliques, l'adhésion des petits cristaux est plus difficile par manque de ductilité permettant leur « incrustation » en surface.

## **2.5 Dépôt tribochimique de silicium**

Le principe sur lequel repose ce traitement est le changement physicochimique de la chimie de surface lors de l'application d'une énergie mécanique.

Le système Rocatec™ (3M ESPE, Seefeld, Germany) est le plus répandu. Il utilise des particules d'alumine couverte de silice. Il peut lui aussi s'appliquer à tous les matériaux utilisés en dentisterie. Le système Cojet™ (3M ESPE, Seefeld, Germany) fonctionne sur le même principe et permet une utilisation en bouche.

La surface du substrat est abrasée avec ces particules. L'impact créé sur la surface du substrat résulte en un transfert d'énergie cinétique. Localement, ce transfert d'énergie peut élever la température jusqu'à 1200°C. Cela crée des phénomènes de fusion locales de la surface qui dépendent de l'énergie cinétique des particules (39). La particule d'alumine pénètre alors à la surface du substrat et peut y rester fixée lors du refroidissement, résultant ainsi en une surface recouverte de silice.

## **2.6 Autres méthodes :**

Actuellement de nombreuses autres méthodes sont étudiées pour améliorer le collage des restaurations et faciliter les protocoles tout en évitant l'étape de mordantage par HF. Nous pouvons citer la déposition en phase vapeur de tétrachlorosilane ou le traitement par laser pour modifier la rugosité (37). Ces techniques sont aujourd'hui beaucoup plus chères ou dangereuses à mettre en place pour un praticien dans son cabinet par rapport à un mordantage par HF.

## **2.7 Le cas des Silanes :**

### **2.7.1 Historique :**

En 1940 sont apparues les fibres de verres dans les résines organiques afin de renforcer leurs propriétés mécaniques. Les études et les observations ont mis en évidence une dégradation rapide de ces composites lors de l'usage, principalement lors de la mise en

place en milieu humide et ce, quel que soit le protocole de fabrication. Il a donc été nécessaire d'utiliser un matériau permettant de lier les deux interfaces, un agent de couplage ou un agent de liaison. C'est un composé qui va permettre de former et/ou d'augmenter le nombre de liaisons chimiques à une interface et de limiter la dégradation liée à la présence d'eau.

Des silicones organofonctionnels, c'est-à-dire des hybrides silice/groupement organique, ont été testés pour améliorer le collage des résines organiques aux surfaces minérales (40). Rapidement, l'efficacité de ces composés en tant qu'agent de liaison a été validée. Elle est liée à la réactivité de son groupement organofonctionnel avec la résine.

Le nom de silane désigne en fait de nombreux composés tétraédriques avec pour atome centrale le silicium (trichlorosilane  $\text{SiHCl}_3$ , tétraméthylsilane  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ , tétraéthoxysilane  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ).

En 1962, plus de cent types de silanes différents ont été évalués comme agents de liaison dans les polyesters renforcés et les résines époxy.

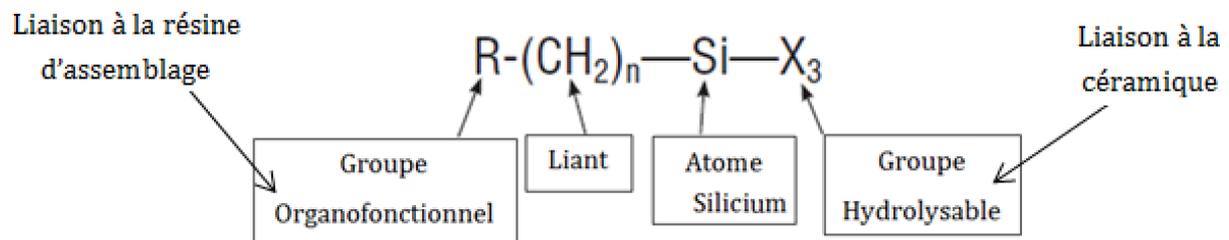
C'est en 1963 que débutent réellement les recherches portant sur la chimie de surface des matériaux utilisés afin de comprendre les mécanismes d'adhésion mis en jeu et c'est seulement en 1986 que se tient la première conférence internationale sur les interfaces des composites (International Conference on Composite Interface à l'université Case-Western Reserve).

### 2.7.2 Définition du silane :

D'un point de vue strictement chimique, le silane fait référence à  $\text{SiH}_4$  (analogue du méthane  $\text{CH}_4$  en chimie organique).

Par commodité, le silane fait aujourd'hui référence aux composés présentant un atome de Silice ainsi que quatre substituants liés à celui-ci par des liaisons simples (pas de double liaison de type  $\text{Si}=\text{Si}$ ). Ce sont donc des composés saturés avec un ou plusieurs atomes de silice liés à d'autres éléments. Un silane présente toujours une liaison silice-carbone, liaison très forte et stable (énergie de liaison de 451kJ/mol). Ce sont des monomères avec une chaîne organique réactive et un groupement monovalent. Ces composés sont largement utilisés dans des domaines très variés notamment au niveau des traitements de surfaces. Ils vont pouvoir jouer sur l'hydrophobie, l'hydrophilie, la mouillabilité et agir comme agent de liaison dans de nombreux usages (32,41).

Dans le domaine industriel, les silanes utilisés comme agents de mouillabilité ou modificateur de la surface n'ont pas d'action chimique avec le substrat, au contraire de ceux utilisés pour des applications adhésives (41) et donc en dentisterie où cette adhésion par liaison chimique est un plus par rapport à celle par effet mécanique.



**Figure 8 : Formule générale d'un silane organofonctionnel**

La formule générale d'un silane organofonctionnel présentée Figure 8, utilisé comme agent de liaison montre typiquement la présence de deux groupements fonctionnels différents.

X est un groupe hydrolysable (alkoxy, acyloxy, halogène, amine, ...). L'hydrolyse crée une liaison silanol réactif (Si-O). Il peut y avoir ensuite d'autres réactions de type condensation entre les groupements Si-OH des composés formés pour créer des liaisons siloxanes (Si-O-Si). Des réactions de condensations peuvent aussi se former avec d'autres oxydes tels que ceux d'aluminium, de zirconium, d'étain, de titane ou de nickel. Des liaisons moins stables peuvent être formées avec des oxydes de carbone, de fer ou de bore. Les liaisons de type silanol sont aussi présentes à la surface du substrat en silice ou disilicate.

R est un radical organique non hydrolysable, lié à Si par une liaison covalente stable. Il est choisi selon le polymère auquel le silane doit se lier pour avoir une réactivité maximale avec lui. Le Tableau 4 donne quelques exemples de groupes organofonctionnels utilisés et le nom commun du silane sous forme d'abréviation (42).

Un silane organofonctionnel est idéal comme promoteur de l'adhésion entre un polymère organique et un substrat minéral ou céramique.

Le silane en tant qu'agent de liaison peut être utilisé de deux façons (40):

- 1) Soit comme un modificateur de surface : théoriquement appliqué en une couche mono moléculaire. Il va alors modifier chimiquement uniquement la surface, sans impact sur les propriétés mécaniques. Il n'y a pas de création de film ou de réseau.

2) Soit en tant que primaire : c'est-à-dire sous forme d'un film continu d'épaisseur de 0,1 à 10µm. Il doit présenter des propriétés d'adhésion suffisantes pour ne pas être responsable de fracture adhésive. Il est alors appliqué sous forme d'un solvant très liquide pour assurer une répartition uniforme.

Groupe Organofonctionnel	Structure Chimique	Abréviation
Vinyl	$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3$	VS
Chloropropyl	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	CPS
Epoxy	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3 \end{array}$	PS
Methacrylate	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3 \end{array}$	<b>MPS</b>
Amine primaire	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	APS
Diamine	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	AAPS
Mercapto	$\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	MPS
Styryl cationique	$\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3-\text{HCl}$	CSS

Tableau 4 : Exemples de structures chimiques de différents silanes selon leurs groupes organofonctionnels et précision de leur nom d'usage (35)

Aujourd'hui le silane le plus utilisé en dentisterie est le MPS. Sa géométrie ainsi que certaines de ses propriétés sont présentés Figure 9 et Tableau 5.

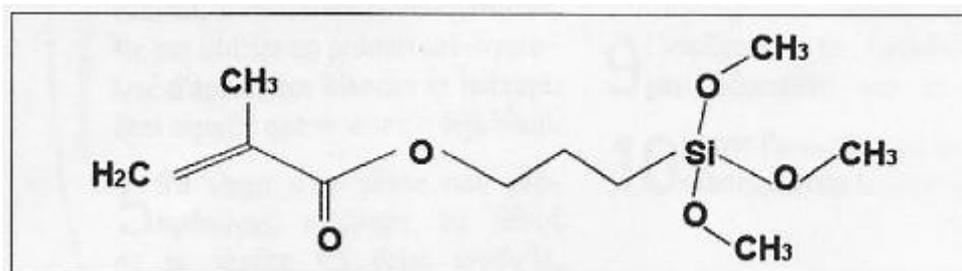


Figure 9 : Géométrie de la molécule de 3-méthacryloxypropyltriméthoxysilane (MPS) (44)

Propriété	Valeur
Poids Moléculaire	248.35
Point d'Ebullition	190°
Indice de réfraction	1.431
$\gamma_s$ (mN/m)	36.7
Angle de contact $\theta_{\text{eau}}$	70, 75

Tableau 5 : Différentes propriétés physico-chimique du MPS

### 2.7.3 Les théories d'action des agents de couplage :

Même des proportions minimales d'agents de couplage à une interface ont des effets très importants sur les performances finales du composite. Plusieurs théories d'action des agents de couplage existent.

#### 1) *Théorie de la liaison chimique :*

C'est la plus ancienne et la mieux connue. Le groupe organofonctionnel (Figure 8) peut réagir directement avec les silanols présents en surface du verre, dans notre cas la partie vitreuse de la vitrocéramique, et créer des liaisons fortes (liaisons covalentes). De plus, l'agent de couplage possède au moins un autre groupement réactif (comme le groupe hydrolysable, Figure 8), pouvant réagir avec la résine déposée après application du silane lors de la polymérisation. Il y a donc grâce à l'agent de couplage la création de deux interfaces : une interface vitrocéramique-silane et une interface silane-résine.

##### i. Liaison silane-résine :

Ishida et Koenig ont pu, grâce à la spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FT-IR), étudier la réaction chimique à l'interface entre une fibre de verre silanée et un polyester de styrène dilué, pendant le traitement (43). Il a été montré que lors de la polymérisation du polyester de styrène, en l'absence de silane, la fibre de verre inhibe le mécanisme de polymérisation. L'adjonction de silane à la surface de verre permet une polymérisation complète de la résine. Ce fut parmi les premières démonstrations de l'interaction chimique du silane avec un polyester de styrène.

Un silane à groupe fonctionnel méthacrylate (MPS, Figure 9) forme une couche multiple autour des fibres de verre et permet une polymérisation complète pendant le traitement de la résine, alors qu'un vinyle-silane (VS, Tableau 4) ne va pas réagir entièrement. Cependant, il a été montré que les groupes méthacrylates de l'agent de liaison sont très sensibles aux conditions de séchage.

##### ii. Liaison silane-céramique :

Les groupements silanol d'un silane créés après hydrolyse forment dans un premier temps des liaisons hydrogène avec les groupes hydroxyles de la surface minérale (silanols pour un verre de Si) ou avec l'eau pour des surfaces hydrophiles.

Reste à savoir si ces groupes silanol se condensent à la surface pour créer des liaisons siloxanes ou si cela n'est pas nécessaire à la stabilité (42).

La FT-IR a rendu possible une étude de la réaction du silanol avec une fibre de verre. Il a été conclu que l'agent de couplage autour de la surface de la fibre possède un haut degré d'orientation moléculaire. La condensation du silanol est renforcée à la surface du verre. Des réactions de condensation entre le verre et l'agent de couplage ont été observées pendant le séchage (43).

### *2) Théorie de l'effet de mouillabilité et d'énergie de surface :*

Bascom (44) et Lee (45) rapportent que la tension de surface critique de différents silanes déposés en films sur une surface minérale, en conditions sèche ou humide, met en évidence que la mouillabilité du verre peut être contrôlée par traitement avec un silane hydrosoluble adapté.

En 1963, Zisman et al (46) concluent qu'un bon mouillage par la résine liquide de la surface à coller est de première importance dans la préparation au collage. Cela permettrait d'éviter l'incorporation de bulles d'air ou de vides au niveau de l'interface. La surface d'interaction entre les deux composants serait alors augmentée.

### *3) Théorie de la morphologie :*

Il a été proposé que le traitement par silanisation entraîne une modification de la morphologie des polymères adjacents, permettant d'améliorer l'adhésion mais ces théories ont été abandonnées (40).

### *4) Théorie de la réaction Acido-Basique :*

Pohl et Osterholtz ont montré en 1986 que l'hydrolyse et la reformation de la liaison siloxane d'un silané en agent de liaison sont en équilibre (41). Le ratio hydrolyse/condensation est entretenu par des réactions acide/base (47). Plus de détail sur ces réactions sont données dans le paragraphe suivant.

#### **2.7.4 Silane en agent de liaison**

D'après l'étude bibliographique présentée dans la partie 2.7, on a pu voir que les silanes comme agents de liaison ont la capacité de former une liaison durable entre deux matériaux, un organique et un inorganique avec formation de deux interfaces. Dans ce paragraphe on se propose de s'intéresser aux réactions chimiques qui ont lieu à ces interfaces.

## 1) Mécanisme d'action : (40)

### i. Hydrolyse et activation :

Les silanes possèdent deux groupements fonctionnels, leur permettant de se lier à une matrice résineuse non polymérisée et à un substrat inorganique. A température ambiante, le silane est activé par une attaque acide (acide acétique) pour former un silanol (groupement SiOH).

L'hydrolyse du silane va dépendre de l'encombrement stérique de la molécule, de sa concentration, du pH, de la température, de l'humidité et du solvant présent (souvent de l'éthanol) (48).

De manière synthétique on peut résumer la formation de silanol par hydrolyse par : (49)

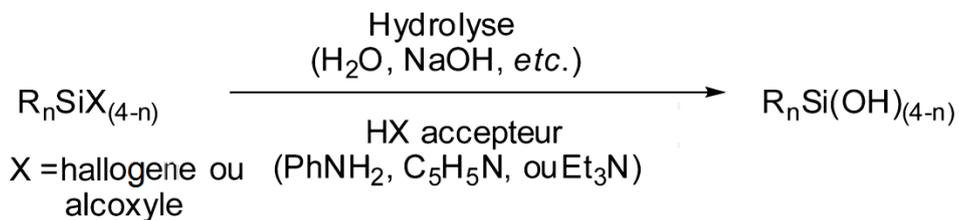


Figure 10 : Hydrolyse du silane pour former un silanol

### ii. Condensation et réaction sur une surface :

L'adhésion d'un silane sur une surface varie en fonction du matériau la composant. Les meilleures forces d'adhésion sont obtenues sur des matériaux permettant de former une liaison siloxane (Si-O-Si) tel que les verres, le quartz et la silice.

Comme nous l'avons vu, l'adhésion d'une résine de collage à un substrat par l'intermédiaire d'un silane présente deux interfaces. D'une part l'interface silane/substrat (par exemple, silane/vitrocéramique), et d'autre part l'interface silane/résine.

La formation d'un silanol après activation à l'aide d'un acide (hydrolyse acide présentée Figure 11) permet une réaction avec les groupements hydroxyles présents sur une surface par une réaction de condensation.

La réaction de liaison avec un groupe fonctionnel de la résine de collage se fait grâce à la génération de radicaux libres permettant l'attaque des doubles liaisons carbone sur chacune des molécules.

L'ensemble de ces mécanismes est présenté pour des substrats céramiques (la zircone  $\text{ZrO}_2$ ) ou métalliques (comme le titane) nécessitant une pré-fonctionnalisation par dépôt tribochimique de Si-OH (33) (Figure 11).

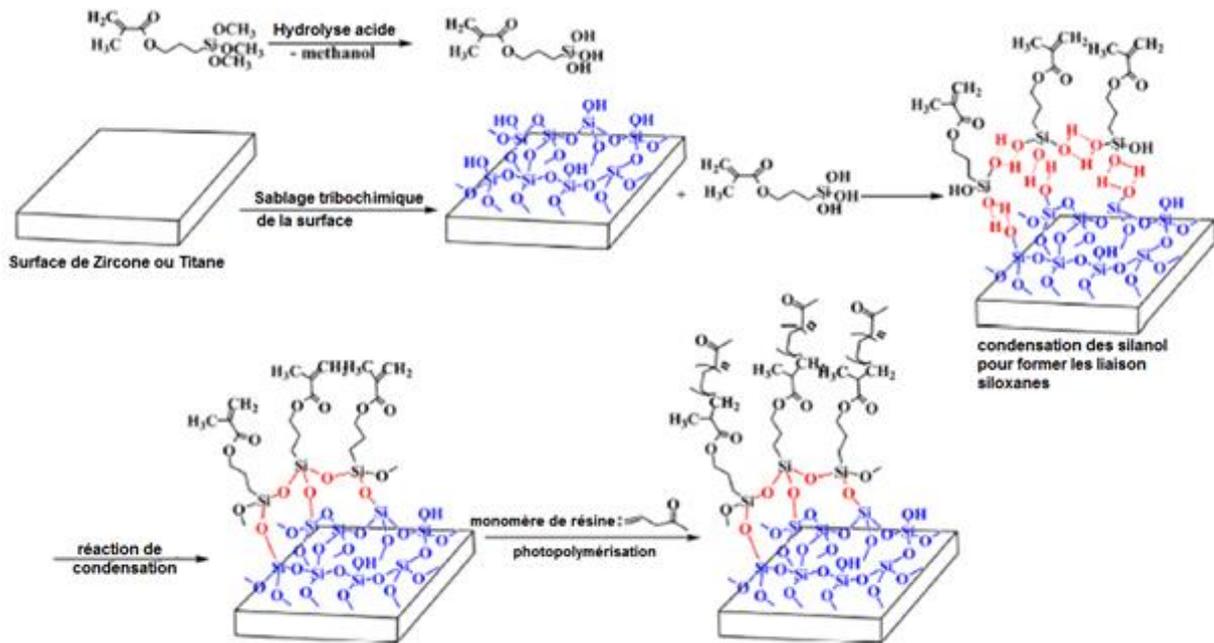


Figure 11 : Mécanisme d'adhésion d'une résine d'assemblage à un substrat (ayant subi un dépôt de silice par sablage) avec application d'un silane en tant qu'agent de liaison (33).

Aujourd'hui, le rôle du silane est d'une part de modifier l'énergie de surface du substrat afin d'augmenter la mouillabilité de la résine de collage avant polymérisation et d'autre part de permettre la création de liaisons avec les groupements hydroxyles présents à la surface du substrat. Il y aurait également création d'un réseau tridimensionnel siloxane par liaison des groupements silanol entre eux (32). Il interagit dans un second temps avec la résine d'assemblage. Tous ces rôles contribuent à augmenter les propriétés d'adhésion.

## 2.8 Silane en chirurgie dentaire

Les premières études sur le silane en chirurgie dentaire ont porté, dans les années 1960, sur l'adhésion de dents porcelaines sur des résines acryliques en prothèse amovible (50,51). Le silane a ensuite été introduit dans les protocoles de gestion des fractures de céramiques afin d'augmenter la durée des réparations (52). Aujourd'hui, il est appliqué sur les vitrocéramiques dentaires afin de promouvoir leur adhésion au niveau de l'interface vitrocéramiques/résine de collage.

Nom	Fabricant	Molécule (%)	pH	Solution (%)
Bisco porcelain primer	Bisco	'A-silane', 1-5%	5,9	Alcool 30-50% Acétone 30-50%
Bisco bis silane	Bisco		4	Ethanol 50-75%
Calibra silane coupling agent	Dentsply	'Silane' ?	5,5	Acetone 50-100%
Ceramic bond	Voco	'Silane' ?	5,5	Acetone 50-100%
Cimara	Voco	MPS, 3%	5,5	Propan-2-ol 50-100%
Clearfil ceramic primer	Kuraray	MPS <5% MDP ?	3	Ethanol >80%
Clearfil porcelain bond activator	Kuraray	MPS 40-60%	2,3	Diméthacrylate Aromatique Hydrophobe
ESPE RelyX ceramic primer	3M ESPE	MPS <2%	4,6	Ethanol 70-80% Eau 20-30%
Ultradent Silane	Ultradent	MPS <10%	5,3	Propan-2-ol <95%
VITASIL	VITA	MPS <2,5%	?	Ethanol 25-50%

**Tableau 6 : Exemples de silanes disponibles en dentisterie d'après Arkles et Larson (34)**

Le silane à base de MPS (Figure 9) est le plus couramment utilisé et différents fournisseurs le produisent avec des compositions variables (cf. Tableau 6). Il se trouve généralement dilué dans une solution d'eau et d'éthanol à moins de 2%, tamponné à l'acide acétique de façon à obtenir un pH autour de 4 à 5.

Les silanes sont conditionnés :

- soit en deux flacons, à mélanger pour réaliser l'hydrolyse du silane avant l'application. Ce procédé nécessite une bonne organisation afin de prévoir une durée minimum de 10minutes pour que la réaction d'hydrolyse permettant de fonctionnaliser le silane ait lieu.

- soit en monoflacon avec un silane préhydrolysé. Ce conditionnement pose le problème de la conservation puisqu'il y a formation de liaison siloxane à l'intérieur du produit, réduisant l'interaction de celui-ci avec la surface à traiter (37).

Certaines données tendent cependant à montrer que, même après un stockage d'un an, d'un produit préhydrolysé, les valeurs d'adhésion ne chutent pas (53).

### 2.8.1 Protocole de traitements des surfaces de vitrocéramiques en dentisterie

Aujourd'hui, le protocole le plus largement reconnu pour le collage d'une pièce en vitrocéramique passe par un mordantage à l'acide fluorhydrique (54,55), permettant une attaque de la matrice vitreuse, donc une augmentation de la rugosité et une modification de l'énergie de surface (56,57). Le temps d'application dépend de la composition de la vitrocéramique utilisée. Il est recommandé d'appliquer le HF pendant 20s pour une céramique enrichie au disilicate de lithium et pendant 60s pour une vitrocéramique feldspathique. Les fabricants des différents produits conseillent un rinçage abondant à l'eau après cette étape. Il a en effet été constaté la création de sels (fluorosilicate de Na, K, Ca et Al) à la surface de la céramique après ce mordantage. Certains auteurs conseillent leur élimination par le passage dans une cuve à ultrasons (entre 3 et 5 minutes) en le plongeant dans un béccher contenant de l'eau distillée, de l'alcool à 95% ou de l'acétone (58,59). Ce nettoyage peut aussi être réalisé par application d'un gel d'acide orthophosphorique à 37% pendant une minute. Cela permettrait l'élimination de la majorité des dépôts formés (58). Le nettoyage par bain US semble donner les meilleurs résultats lors des tests mécaniques de collage réalisés après ce traitement (60) et être plus performants pour l'élimination des sels présents à la surface de la vitrocéramique (59).

Dans les premiers protocoles, certaines études ont tenté de montrer qu'une application seule de silane était plus efficace qu'une attaque acide pour réaliser un collage efficace (56,61-63).

Les dernières études montrent un apport important du silane pour les propriétés d'adhésion, mais pas suffisant à lui seul. En effet, une attaque acide par application de HF et donc la création d'un accrochage mécanique est le facteur le plus important pour augmenter la résistance aux tests mécaniques (54,64-67). Certaines concluent même que l'application d'un silane peut être facultative (60,68). Tous ces résultats sont à mettre en relation avec les colles, les céramiques et les protocoles utilisés.

Pour le traitement d'une vitrocéramique enrichie au disilicate de lithium, une étude de Bruzi et al. (60) semble indiquer que si un nettoyage à l'aide d'une cuve à ultrasons n'est pas réalisé après le mordantage, le silane n'apporte pas d'amélioration quant aux performances d'adhésion.

Dans l'application industrielle du silane, un traitement par chauffage est réalisé après application (41). Il a donc été proposé en dentisterie rajouter une étape de séchage en température après application du silane (69,70). Certains auteurs ont proposé un

chauffage à l'aide d'un sèche-cheveux ou l'utilisation d'un bac permettant de réchauffer les composites dans lequel est inséré la pièce de vitrocéramique (32). Cela diminuerait la couche de silane appliquée pour se rapprocher d'une monocouche, idéale. D'autre part cela faciliterait l'élimination de l'eau et de l'alcool présents dans les formulations du MPS quel que soit les fournisseurs et libérés lors de l'hydrolyse puis la condensation du silane (32) (cf. chapitre 4.1.5 Mécanismes d'action du silane).

Ce protocole est très peu détaillé dans la littérature et les études présentent uniquement des tests physiques concernant les propriétés mécaniques.

Une autre étude conclue au contraire qu'un séchage dans un four à 60 ou 100° ne modifie pas les forces d'adhésion, après application d'un acide mordant (65).

Les fabricants souhaitent aujourd'hui aller vers l'élimination de l'étape de mordantage par l'acide fluorhydrique. Il existe chez Ivoclar-Vivadent le Monobond Etch & Prime® qui est un primer monocomposant pour céramique permettant de mordancer et de silaniser la vitrocéramique en une seule étape (contient du polyfluorure d'ammonium). La solution élimine également les résidus de salive présents sur la surface à traiter.

**Les protocoles de traitements des surfaces de vitrocéramiques au cabinet dentaire les plus validés par la communauté scientifique sont donc ceux présentant deux étapes, une de mordantage par HF suivi d'un rinçage abondant à l'eau et une étape de silanisation. Certains mécanismes d'action de ces protocoles semblent pouvoir être mieux compris afin d'optimiser au mieux les protocoles.**

## PARTIE II : Partie expérimentale

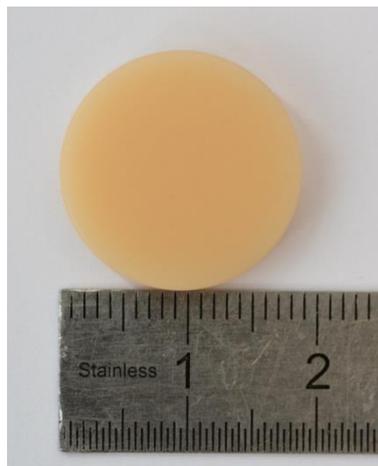
---

## I. Matériaux et méthodes d'analyses :

### 1.1 Matériaux utilisés

La céramique retenue pour cette étude est une vitrocéramique (IPS e.max® Press, Ivoclar-Vivadent) renforcée au disilicate de Lithium ( $\text{Li}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$ ), composée d'une matrice vitreuse (environ 30 % en volume) et de phases cristallisées. La composition de cette céramique donnée par Ivoclar-Vivadent, est présentée dans le Tableau 3 de la partie bibliographique (Chapitre I).

Les échantillons testés se présentent sous forme de pastilles de diamètre 1,9 cm et d'épaisseur 4 mm, à faces parallèles. Un exemple est montré sur l'image présentée Figure 12.



**Figure 12 : Exemple de disque de vitrocéramique (IPS e.max® Press, Ivoclar-Vivadent) renforcée au disilicate de Lithium ( $\text{Li}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$ ), utilisé lors de cette étude.**

Chaque échantillon a été préalablement poli miroir sur une face dans le but de toujours partir d'un état de surface initiale identique quel que soit le traitement réalisé sur la pastille. Pour se faire, on a réalisé un polissage manuel avec des draps papier SiC ayant des granulométries variant de 1200 à 4000. Le polissage a été ensuite finalisé sur drap tissu chargé de pâte diamantée de diamètre 1  $\mu\text{m}$ .

Ensuite, les échantillons ont subi une étape de mordantage acide par application d'une solution à base d'acide fluorhydrique (9 %) conditionnée en seringue (Figure 13) et étalé à la brosette pendant 20 secondes sur la face préparée suivant le protocole préconisé par le fabricant (Porcelain Etch®, Ultradent).



**Figure 13 :** Conditionnement en seringue de la solution d'acide fluorhydrique à 9 % (Porcelain Etch®, Ultradent) utilisée pour le mordantage acide de la vitrocéramique IPS e.max® Press (Ivoclar-Vivadent).

Cette étape est suivie d'un rinçage à l'eau courante pendant une minute ou d'un rinçage à l'eau courante puis immersion du disque traité dans un b cher rempli d'eau distillée ensuite plac e dans une cuve à ultrasons (US) pendant quatre minutes. Les échantillons sont finalement séchés à l'aide d'un pistolet d'air comprim e pendant une durée d termin e par le praticien, seul à juger de l'élimination totale de l'eau en surface de l'échantillon.

Alors, on applique selon les recommandations du fabricant (Ultradent), à l'aide d'une seringue (Figure 14), une goutte de silane 3-m thacryloxypropyltrim thoxysilane (MPS) sous forme pré-hydrolys e,  tal e à l'aide d'une brossette. Un temps d'attente d'une minute est respect e pour l'étape de séchage. En cas de surface toujours mouill e après une minute, on souffle doucement à l'aide d'un pistolet d'air comprim e orient e perpendiculairement à la surface de l'échantillon trait e.



**Figure 14 :** Conditionnement en seringue de la solution de silane MPS (Ultradent) utilis e après l'étape de mordantage acide et séchage de la vitrocéramique IPS e.max® Press (Ivoclar-Vivadent).

Puisque dans cette étude, on se limite à l'étude de l'interface avec la vitrocéramique, la dernière étape est l'application d'une résine d'assemblage qui est en fait une colle composite duale universelle (chémo et photopolymérisable), la G-CEM LinkForce® (Figure 15). D'après son fournisseur (GC), elle garantit une liaison exceptionnelle avec tous type de substrats. Plus d'informations sur les différents types de colles sont données en Annexe. Les informations quant à la formulation précise de la G-CEM LinkForce® ne sont pas faciles à trouver seules celles fournies dans le dossier scientifique fourni par le fournisseur GC, et pr sent e dans le tableau de la Figure 15,

donnent une idée des composants dans chacune des pâtes présentes dans la seringue et mélangées dans l'embout, sans précision des quantités.

La résine est polymérisée après application à l'aide d'une lampe bluephase style (Ivoclar-Vivadent) délivrant une intensité de 1100mW/cm<sup>2</sup>.



Figure 15 : Conditionnement en seringue auto-mélangeante de la colle composite duale universelle G-CEM LinkForce® de la société GC, utilisée après les étapes de mordantage acide et de séchage de la vitrocéramique IPS e.max® Press (Ivoclar-Vivadent) suivi par l'étape de dépôt d'une goutte de silane MPS (Ultradent). Le tableau de droite sur la figure, liste les composants présents dans chacune des pâtes qui seront mélangées dans l'embout. Ces données sont issues de la notice fournie par le fabricant GC.

## 1.2 Techniques de caractérisation utilisées

Tous les principes de fonctionnement des techniques de caractérisation utilisées sont détaillés en annexe. Dans cette partie, la raison du choix de telle ou telle technique pour cette étude est expliquée.

### 1.2.1 Profilomètre interférentielle (WYCO NT800 de VEECO):

La profilométrie optique (PO) donc sans contact, a été utilisée afin d'établir l'évolution de la rugosité de surface des échantillons à chaque étape de leur traitement. Toutefois, la PO nécessite d'avoir une surface réfléchissante. Les échantillons ont donc été métallisés à l'or (couche de quelques nanomètres) lorsque cela s'est avéré nécessaire. Dans la norme ISO 25178, tous les paramètres surfaciques commencent par la lettre capitale S. Nous n'avons suivi l'évolution que de 2 paramètres : 1)  $S_a$ , la moyenne arithmétique des valeurs absolues de la hauteur Z mesurée sur toute la surface analysée d'un échantillon. Ce paramètre permet de donner une tendance générale ; 2)  $S_z$  défini dans l'ISO 25178 est simplement la hauteur maximale de la surface, du point le plus bas au point le plus haut. Nous avons utilisé le paramètre  $S_t$ , moyenne des 10 hauteurs maximales de la surface dans notre cas. L'idée est de voir si ce paramètre a une valeur importante ce qui

va de pair avec une augmentation de la contribution mécanique à l'accroche d'une couche sur une autre.

### **1.2.2 Microscopie Électronique à Balayage (MEB JSM6360A de JEOL) :**

Un microscope électronique à balayage (MEB) conventionnel (filament de tungstène) a été utilisé suivant différents modes. Le mode électrons secondaire (SE) a permis d'obtenir des informations topographique et morphologique des surfaces. Le détecteur d'électrons rétrodiffusés (Mode BSE) a permis de mettre en évidence des variations de composition chimique lorsque les surfaces étaient planes, les niveaux de gris correspondant à la valeur moyenne des numéros atomiques des éléments composant la phase étudiée (si on observe une couleur blanche, cela correspond à des éléments plus lourds que si la couleur est noire). Enfin, pour avoir accès à une analyse chimique semi-quantitative des éléments présents à partir du numéro atomique du Sodium (impossible de quantifier des éléments légers avec le système utilisé dans notre étude), des analyses grâce au détecteur EDX installé sur le MEB, ont été réalisées. La présence de baryum dans la colle et de potassium dans la céramique, ont permis de différencier sur des sections les différentes couches. Le lithium n'a pas pu être pisté car le système utilisé fonctionne avec une diode Si-Li. Le Silicium est quant à lui présent partout dans notre assemblage.

### **1.2.3 La spectroscopie photoélectronique à rayons X ou XPS (spectromètre Thermo Scientific K-Alpha) :**

L'XPS est une technique d'analyse de surface qui permet d'analyser l'évolution de l'environnement chimique d'un élément sur les premières monocouches d'atomes d'un matériau. Nous avons utilisé la dernière génération d'appareils. La double compensation de charges ions/électrons autorise l'étude de tous les matériaux solides, conducteurs ou isolants. La taille du spot de rayons X peut varier de 30 à 400  $\mu\text{m}$ , nous avons utilisé dans notre étude un spot de 200  $\mu\text{m}$ . Le canon à ions argon, à tension et taille de spot variable, permet de faire des profils en profondeur mais les vitesses de décapage sont très lentes. Cette technique n'est donc pas adaptée à des couches épaisses comme les notre. Toutefois, l'analyse du spectre d'électrons émis permet d'identifier les éléments chimiques présents en surface à partir du lithium et d'en extraire leur quantification (méthode semi-quantitative). Elle nous a donc finalement permis de détecter en surface la présence ou non de Fluor en fonction du procédé de rinçage (avec ou sans ultra-sons).

La Spectroscopie à Décharge Luminescente (GDOES, HORIBA Jobin Yvon GD-Profilier 2) a donc été choisie comme la technique rapide de caractérisation des assemblages par décapage à partir de leur surface côté colle. Elle permet par décapage à l'aide d'un plasma d'analyser rapidement (quelques minutes) un échantillon et d'en connaître la nature chimique donc la présence ou non de Lithium. Elle est bien adaptée à la caractérisation des surfaces sur plusieurs centaines de microns de tous les matériaux solides organiques (polymères) ou inorganiques (céramiques, métaux), conducteurs ou isolants. Elle permet de faire une analyse sur une surface de 2 à 7 mm de diamètre avec une vitesse de décapage de quelques nanomètres à une centaine de nanomètres par seconde couplée à une analyse en temps réel d'au moins 45 éléments chimiques dont l'hydrogène. Cependant, elle demande une phase de mise au point des paramètres d'analyses en fonction des matériaux à analyser et est très bien adaptée pour des interfaces planes. Dans notre cas, après plusieurs essais, cette technique n'est pas apparue fiable du fait de la formation de cratères non réguliers (contrôlés par PO après le décapage), ceci ne permettant pas une analyse reproductible des échantillons suite à la perte de planéité de l'interface lors de l'étape de mordantage acide. Finalement, les résultats obtenus ne seront pas présentés même si le principe est décrit en annexe ainsi que les formes de cratères obtenus.

#### **1.2.4 Scratch-Test (Tribotechnic Millenium 100):**

Les tests ont été réalisés selon la norme ISO/EN 1071-3. Cette technique permet de réaliser une rayure d'une longueur de 5 à 10 mm sur la surface d'un échantillon en appliquant à l'aide d'une pointe diamantée de type Rockwell (rayon 200 nm), une force croissante pouvant aller jusqu'à 100N. On obtient ainsi des informations quantitatives sur la force nécessaire à faire apparaître le premier éclat de matière ou l'arrachement continu du revêtement ou encore l'apparition du phénomène d'écaillage par exemple. Le classement des performances d'adhésion de différents échantillons est alors possible en ayant en plus, accès à la localisation des événements observés grâce à l'observation de la rayure réalisée au MEB.

## II. Résultats et discussions

L'objectif final de cette étude est de déterminer un protocole fiable et reproductible de collage basé sur l'analyse de l'interface résine/céramique avec compréhension des mécanismes chimiques mis en jeu. Dans ce manuscrit n'est présenté que le début des travaux, en utilisant les protocoles préconisés par les fabricants et donc, en laissant par exemple, pour l'étape de séchage ou pour la quantité de HF à répartir, le praticien agir en fonction de son expérience. Cette étude est poursuivie dans le cadre d'un stage de 6 mois d'une ingénieure de l'UTT de Troyes. Toutefois, comme il sera montré dans cette partie intitulée résultats, des informations sur l'environnement chimique des éléments constitutifs des différents matériaux ont déjà été abordés. La compréhension des mécanismes mis en jeu est fondamentale pour pouvoir concevoir un protocole pour le collage de vitrocéramiques enrichies en disilicate de lithium avec pour objectif d'augmenter les propriétés des interfaces et donc ici, la création d'une liaison chimique forte à l'interface vitrocéramique-résine de collage.

### 2.1 La pastille de vitrocéramique enrichie en disilicate de lithium :

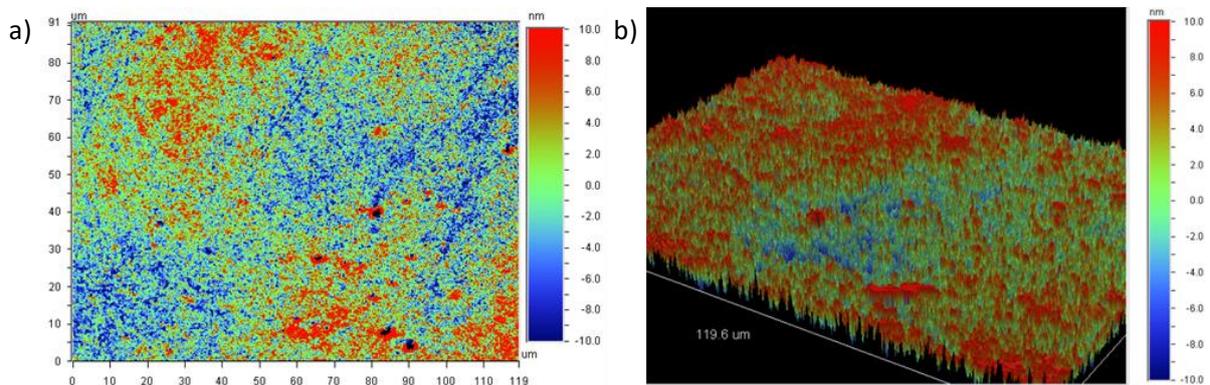
Afin de quantifier l'impact de chacune des étapes de collage, il faut tout d'abord, caractériser le matériau de base c'est-à-dire la vitrocéramique enrichie en disilicate de Lithium. Pour cette étude, 15 pastilles de vitrocéramique enrichie en disilicate de lithium ont été utilisées (Figure 12).

Le Tableau 7 présente les différentes mesures de profilométrie réalisées en fonction du type de traitement effectué sur la pastille.

Type Echantillon	Pièces analysées en MEB	Pièces analysées en PO	Mesures réalisées par pièce	Moyenne Sa ± Ecart type	Moyenne St ± Ecart type	Profondeur des pores (5 mesures sur 4 zones/échantillon)
Poli miroir	2	4	3	6±2 nm	700±200nm	3,9±1,7 µm
HF + rinçage eau	2	2	5	319±55 nm	8±0,2 µm	
HF + rinçage US	3	2	5	215±29 nm	4,9±0,6 µm	1,52±0,63µm
HF + eau + silane	4	2	4	147±26	4,5±1,8 µm	
HF + US + silane	3	2	4	238±9 nm	6±1,9 µm	

**Tableau 7 : présentation des résultats de profilométrie obtenus selon les traitements effectués sur les pastilles de vitrocéramique.**

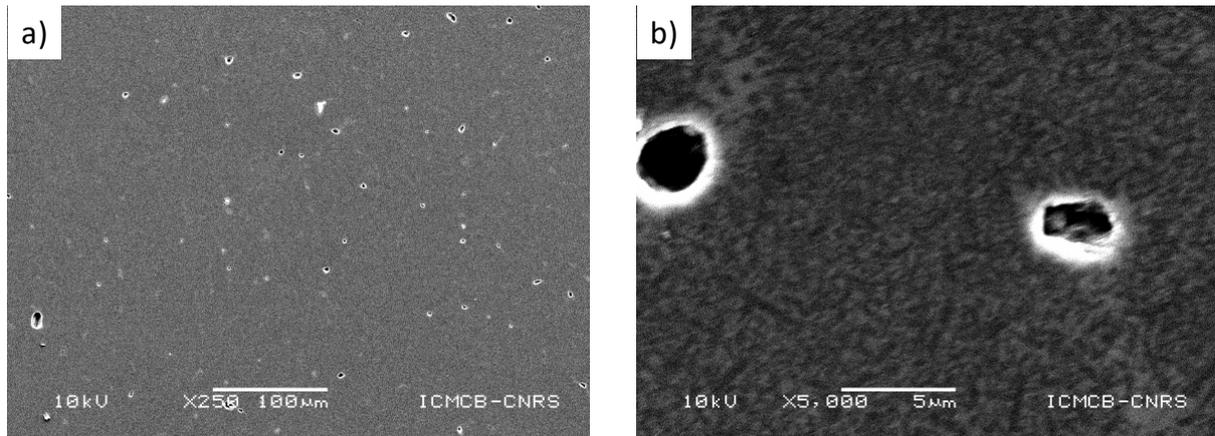
Après l'étape de polissage miroir, l'analyse par PO de surfaces allant de  $1 \text{ mm}^2$  à  $110 \text{ }\mu\text{m}^2$  ont été réalisées. L'analyse des résultats a montré que vu la faible rugosité globale initiale, il était plus pertinent de calculer  $S_a$  et  $S_t$  sur différentes zones de  $111 \text{ }\mu\text{m}^2$  (10 surfaces analysées). Un exemple de résultat obtenu est donné Figure 16. Comme on peut le voir sur l'échelle reportée sur le côté des images de la même zone en 2D et en 3D, la valeur de Z est très faible (de  $-10$  à  $+10 \text{ nm}$ ), attestant d'un polissage miroir réussi. Les valeurs mesurées sur différentes zones de ce même échantillon, confirment ce résultat. La valeur moyenne du  $S_a$  est de  $6 \pm 2 \text{ nm}$  et celle du  $S_t$  de  $0,7 \pm 0,2 \text{ }\mu\text{m}$ .



**Figure 16 :** Images issues de la mesure de Z par PO en 2D (a) et 3D (b) de la même zone d' $1 \text{ mm}^2$ , confirmant un polissage miroir réussi et une rugosité arithmétique de quelques nanomètres.

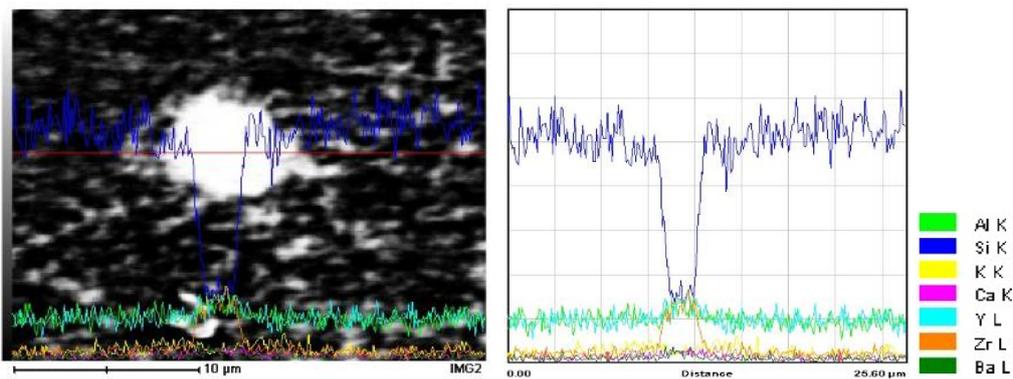
On peut voir aussi sur les images de la Figure 16 qu'il y a des zones non quantifiées qui apparaissent en noir. C'est pourquoi, on a aussi regardé la surface de cet échantillon en MEB afin de valider que ces zones correspondent à la présence de porosités ou de poussières. Sur les Figure 17a et Figure 17b prises à différents grossissements, la présence de porosités est évidente. Cette porosité est distribuée de manière aléatoire sur toute la surface de la vitrocéramique. La densité surfacique moyenne calculée est relativement importante environ 20 porosités par  $\text{mm}^2$  (1 porosité pour une surface de  $5900 \text{ }\mu\text{m}^2$  environ i.e.  $0,059 \text{ mm}^2$ ). De plus, le diamètre des pores est variable (d'une dizaine de  $\mu\text{m}$  à quelque  $\mu\text{m}$ ).

La conclusion est que la vitrocéramique polie miroir, a une rugosité faible ( $S_a = 6 \text{ nm}$  et  $S_t = 700 \text{ nm}$ ) mais elle contient initialement des porosités de tailles non négligeables même si elles restent dans des dimensions de l'ordre du micron (Figure 17).



**Figure 17 : Images MEB de la surface d'un échantillon de référence poli miroir à différents grossissements (a) x250 avec mise en évidence de nombreuses porosités réparties aléatoirement sur toute la surface et (b) x5000 avec l'observation aussi de porosités de faible diamètre (quelques microns).**

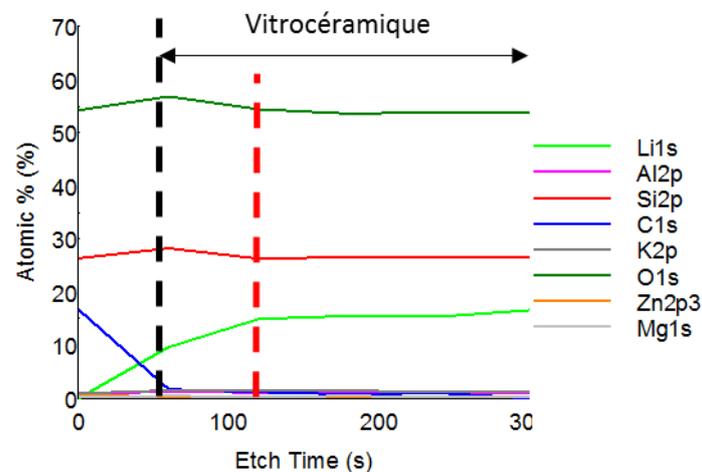
La présence de grains cristallisés de quelques microns a été notée lors de ces mêmes analyses. L'analyse par MEB-EDX nous a permis de mettre en évidence la présence de zirconium (Figure 18) laissant penser que ce sont des grains cristallisés de zircone  $ZrO_2$  de structure tétragonale (structure stable à basse température lorsque  $ZrO_2$  est associé à l'oxyde d'yttrium). Avec cette technique, il est impossible de détecter la présence de Lithium. Il faudrait pourtant analyser beaucoup d'autres grains pour pouvoir certifier qu'ils ont tous cette composition. L'analyse par diffraction des rayons X de cette vitrocéramique sera nécessaire pour identifier les autres phases cristallisées beaucoup plus rapidement et nous aider à identifier les phases cristallisées à chercher.



**Figure 18 : Analyse EDX-MEB le long d'une ligne (en nombre de coups, non quantitatif) traversant un grain cristallisé localisé à la surface de l'échantillon poli miroir de la vitrocéramique. Mise en évidence de la présence de zirconium et d'yttrium (respectivement couleur orange et bleu clair) dans ce grain d'environ 5 μm de diamètre identifié comme étant la phase tétragonale de l'oxyde de zirconium  $ZrO_2$ .**

L'analyse GDEOS rapide a permis de contrôler la présence dans le matériau de Si, O, Li, K, Zn, Zr et P pour les principaux constituants. Ceci est rassurant mais n'apporte aucune information quant à leur localisation.

Une analyse plus fine à l'aide de l'XPS permet de quantifier en pourcentages atomiques sur une surface de 200  $\mu\text{m}$  de diamètre, des éléments composants la vitrocéramique en fonction de la profondeur de décapage. Sur la Figure 19, une fois le carbone de contamination revenu à la valeur de zéro, on note la stabilisation de la composition. Une légère différence existe en surface qui peut être expliquée par le fait que l'hydrogène n'est pas pris en compte or des groupements hydroxydes peuvent exister en surface. La détermination de la composition par XPS est récapitulée Tableau 8.



**Figure 19 :** Profil d'évolution de la concentration des éléments en % atomique mesurée par XPS. Mise en évidence de l'existence d'une couche appauvrie en lithium en surface

Sur la Figure 19, une fois le carbone de contamination revenu à la valeur de zéro (entre  $t = 0\text{s}$  et le trait noir en pointillés), on note une zone entre les 2 traits en pointillés qui délimite une première couche dans laquelle la quantité d'oxygène diminue ainsi que celle de silicium alors que la quantité en lithium augmente sensiblement. Cette variation peut être expliquée par le fait que les échantillons sont polis à l'eau. En effet, des hydroxydes de lithium aussi appelés lithine ( $\text{LiOH}$ ) peuvent exister en extrême surface or ils sont solubles dans l'eau. Les valeurs en pourcentage atomique ne sont données qu'à titre indicatif car l'hydrogène comme le zirconium ne sont pas pris en compte. Suit la stabilisation de la composition. La détermination de la composition par XPS est récapitulée Tableau 8.

Composition Chimique	Li	Al	Si	P	C	Zr	K	O	Zn	Mg1
% Atomique	15,1	1,3	25,9	2,4	0,75		1,4	52,3	0,26	0,4

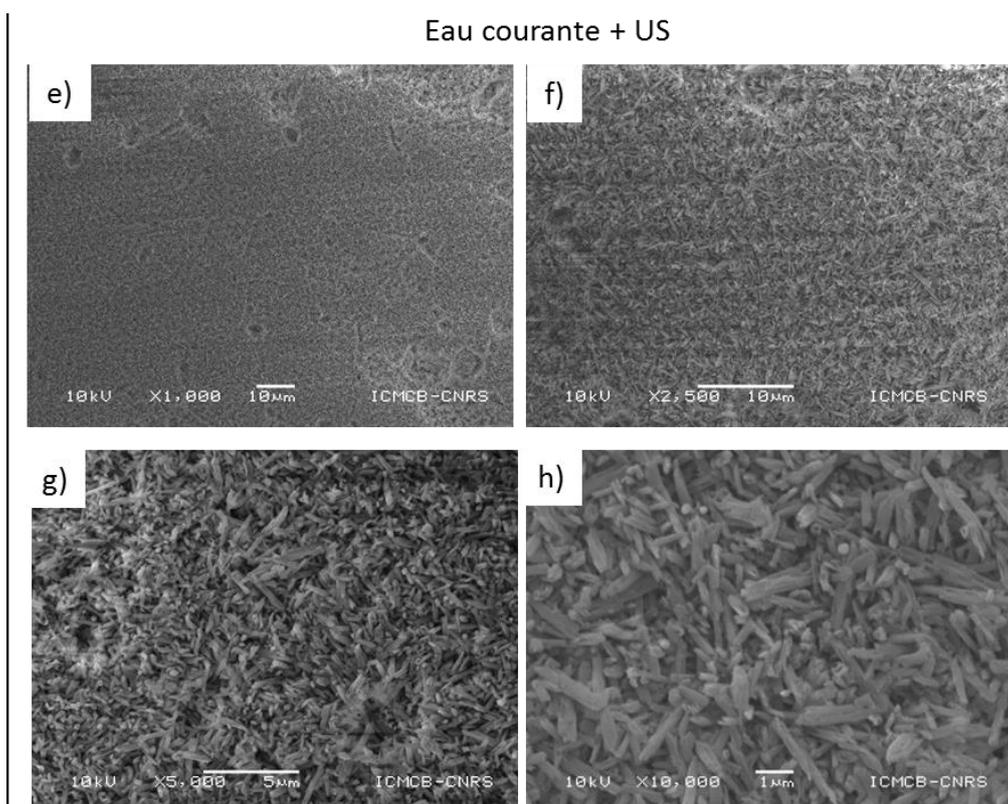
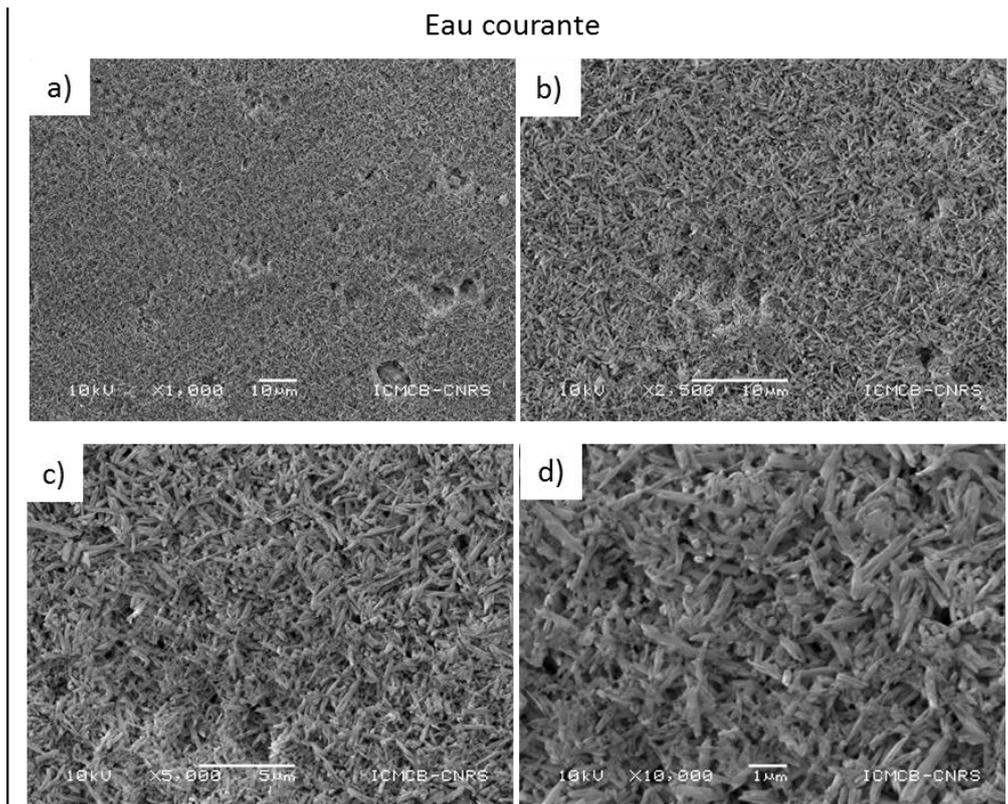
**Tableau 8 : Composition chimique en % atomique des principaux éléments (sauf Zr et H) constituant la vitrocéramique étudiée par XPS.**

## **2.2 Effet du traitement par HF :**

Après l'étape de polissage miroir, la face polie subit un mordantage acide par application d'HF pendant 20 secondes (temps d'action conseillé par Ivoclar-Vivadent). Il n'y a pas de contrôle de la quantité d'HF déposée, le seul critère retenu par le praticien, est une couverture de la totalité de la surface de la céramique par le produit.

L'objectif est de comprendre l'effet de l'acide fluorhydrique sur la surface de la vitrocéramique et ses conséquences lors de l'étape suivante de rinçage, notamment sur la présence ou non de fluor après cette étape.

Il a été choisi de rincer les échantillons à l'eau courante comme en cabinet pendant 1 minute et de comparer avec ceux ayant subi le même traitement suivi d'un traitement pendant quatre minutes dans un bécher rempli d'eau distillée placé dans une cuve à ultrasons. Le fluor étant capable de créer des liaisons avec les différents composés présents dans la vitrocéramique tel le lithium, il sera envisagé de chercher les mécanismes de liaison et l'environnement chimique après application de HF.



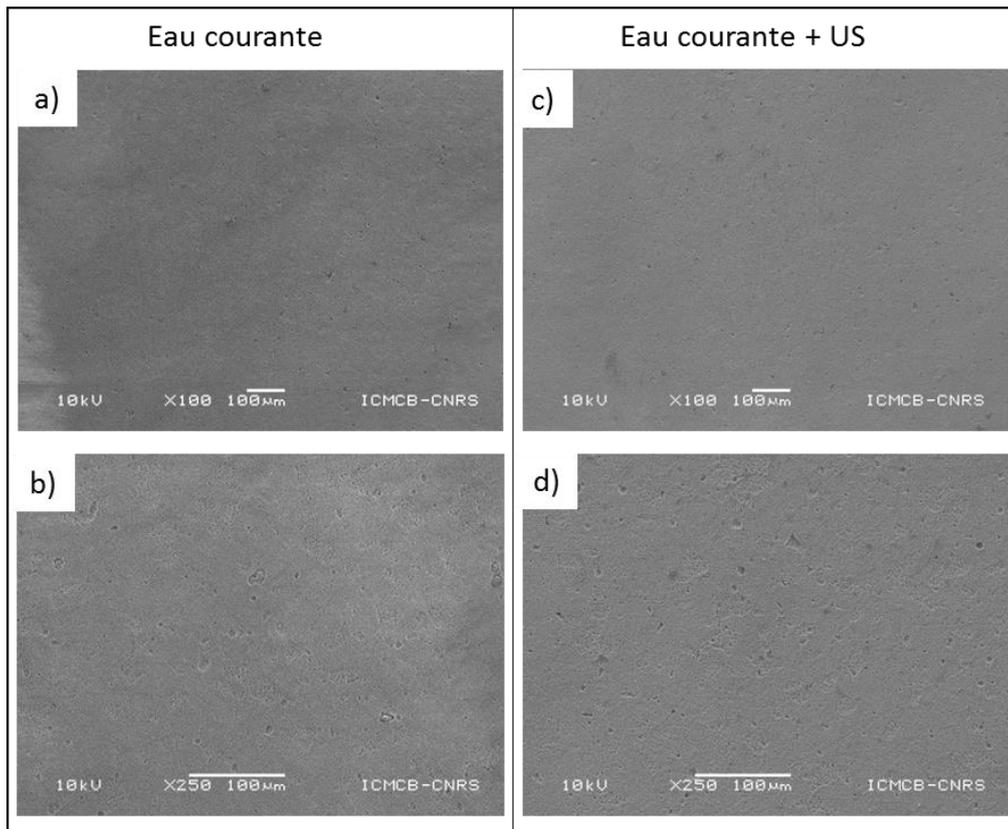
**Figure 20 : Images MEB à grandissement x1000, x2500, x5000 et x10000, de la surface après mordantage acide selon le protocole de rinçage des pastilles testées ; (a à d) : eau courante ; (e à h) : eau courante et US.**

Le mordantage acide par HF permet l'élimination de la phase amorphe. La phase cristallisée est donc mise en évidence en surface des échantillons. Quel que soit le type

de rinçage (eau courante ou eau courante + US), on peut constater sur les images de la Figure 20, la présence de cristaux de disilicate de Lithium sous forme d'aiguille fines de longueurs et de largeur variables. De manière générale, leur largeur est autour de 500 nm et leur longueur de quelques microns.

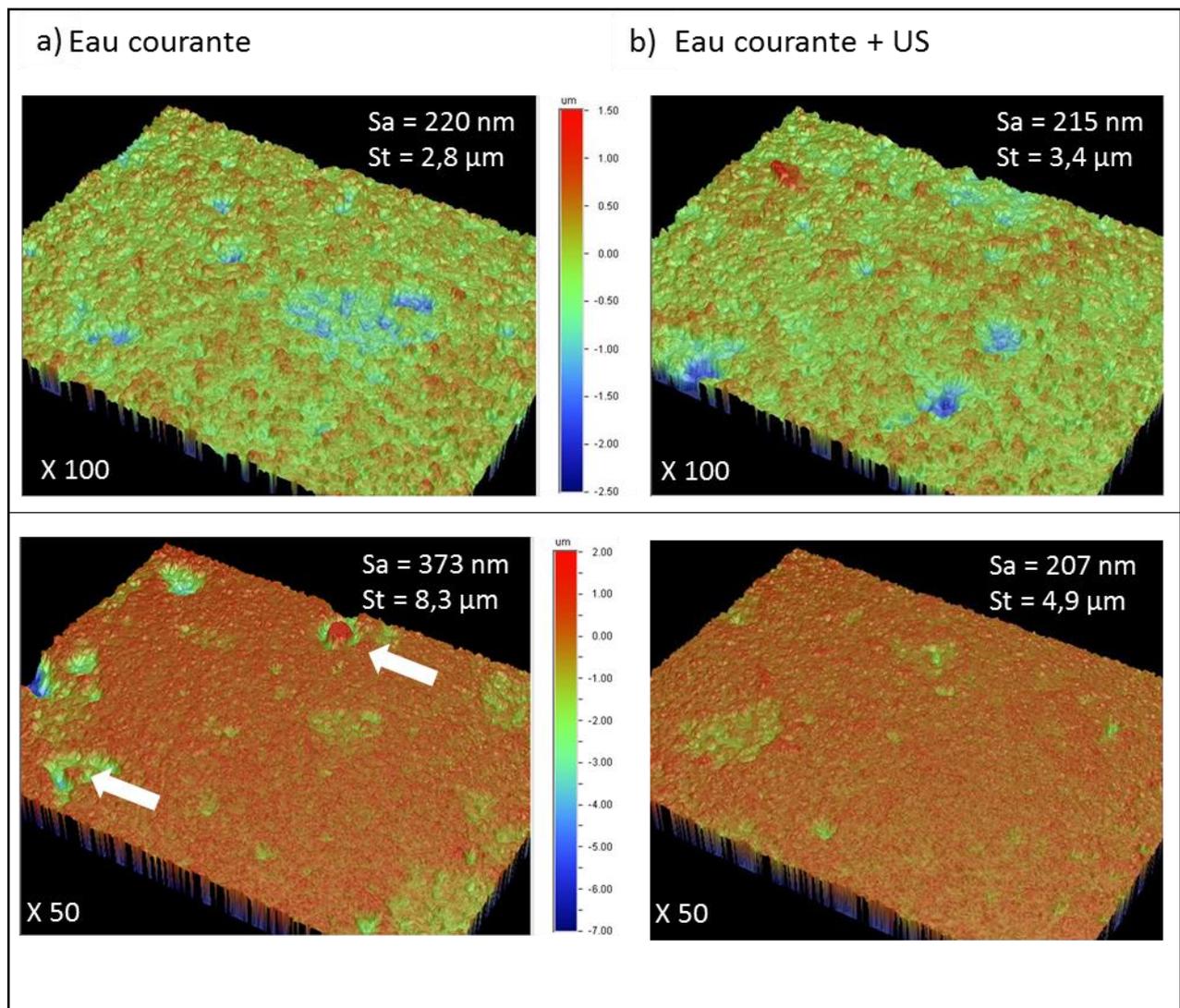
Pour les 2 types de rinçage, on constate la présence de pores de diamètres importants (de 5 à 10  $\mu\text{m}$ , Figure 20 a et b, et Figure 20 e et f). Si on regarde encore plus précisément, on peut voir qu'il semblerait qu'il n'y a plus aucun grain de morphologie circulaire (similaire à celle des particules de  $\text{ZrO}_2$  précédemment observées, Figure 18) lorsque qu'on ajoute l'étape de traitement par US alors qu'on peut constater leur présence sur des images prises à plus faible grandissement lorsque le rinçage est uniquement à l'eau courante.

Cependant ce n'est pas la seule différence notable. Si on compare les images MEB de la Figure 20 c et d avec celles de la Figure 20 g et h, on peut voir qu'autour des aiguilles cristallisées lorsque l'on rince à l'eau courante, il reste encore une phase d'aspect très différent de celui des aiguilles et qui semble continuer à les lier entre elles de manière non continue. Il est tout à fait possible que ce soient les sels de fluor décrits dans la littérature. Ces sels sont supposés entièrement éliminés lors du rinçage à l'eau courante + US. L'analyse EDX ne permettant pas de détecter le fluor, il sera donc nécessaire de réaliser d'autres analyses chimiques afin de valider cette hypothèse.



**Figure 21 : Images MEB de la surface des échantillons selon le mode de rinçage (eau courante ou eau courante + US) à grandissement x100 et x250.**

Les images MEB permettent de voir la topographie de surface mais pas de la quantifier. C'est pourquoi afin de voir si la rugosité finale des échantillons variait en fonction du type de rinçage, ainsi que d'étudier la morphologie des pores visualisés, leur analyse par PO a été réalisée Figure 22.



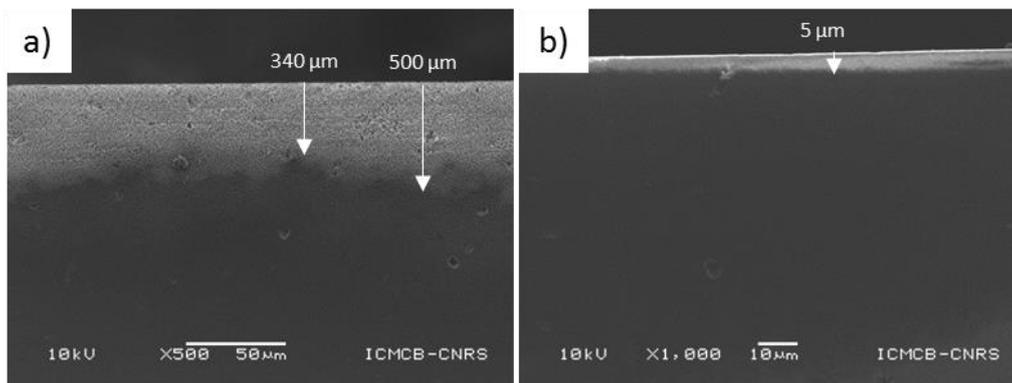
**Figure 22 : Exemples de cartographies 3D obtenues avec un grandissement de x100 et x50 en fonction du type de rinçage utilisé : à l'eau courante où les flèches blanches pointent des particules cristallisées encore présentes en surface (a) et à l'eau courante + US (b)**

Si on considère la surface des échantillons globalement en utilisant un faible grandissement, dans tous les cas, les valeurs moyennes de Sa mesurées sont supérieures pour les échantillons rincés uniquement à l'eau courante ( $320 \pm 55$  nm) par rapport à ceux rincés à l'eau courante + ultrasons ( $215 \pm 30$  nm) (Tableau 7). Les valeurs moyennes de Sa mesurées aux plus forts grandissements et sans présence de particules cristallisées en surface pour le rinçage à l'eau courante sont similaires :  $220 \pm 10$  nm. Pour les valeurs de St, le fait que la valeur trouvée pour l'échantillon rincé à l'eau courante + US est environ 20% supérieure à celle trouvée pour un rinçage à l'eau courante uniquement, sur les grandissements x100, peut s'expliquer par le fait que non seulement des particules cristallisées ont pu être arrachées mais aussi par le départ d'une couche de surface dans laquelle les aiguilles de disilicate de lithium sont moins liées les unes aux autres après l'attaque acide. Pour Sa, c'est l'inverse le rinçage à l'eau

courante fourni des valeurs supérieures (d'environ 70 %) du fait que la matrice est « creusée » autour des grains cristallisés. Pour chacun des deux échantillons, des analyses en 2D ont permis de confirmer cette tendance à partir de la mesure de la profondeur de pores observés dans les 2 types d'échantillons (15 chacun sur différentes zones). On obtient une valeur moyenne de profondeur de  $3,9 \pm 1,5 \mu\text{m}$  pour l'échantillon rincé à l'eau courante et de  $1,5 \pm 0,7 \mu\text{m}$  pour l'échantillon rincé à l'eau courante + US. Sur une même surface, on retrouvera des pores d'une profondeur moindre (Figure 22) mais en quantité plus importante et de dimension supérieure (Figure 21), lorsque l'on finit le protocole par une étape avec US.

Le rinçage à l'aide de l'eau courante + US n'agit pas uniquement sur l'élimination des sels de Fluor formés en surface et adhérents mais cela modifie aussi les valeurs de rugosité de surface ce qui logiquement devrait impacter les propriétés d'adhésion, une surface plus rugueuse pouvant bénéficier de plus de contribution de l'accroche mécanique, la topographie des pores présents à la surface est également importante. Suite à ces résultats, il a été tenté de déterminer la profondeur attaquée lors du mordantage acide et selon le mode de rinçage pour confirmer ou non l'élimination d'une couche superficielle de cristaux peu attachés lors de l'utilisation d'ultrasons. Des échantillons ont été attaqués et préparés selon les 2 protocoles de rinçage puis enrobés dans une résine afin de pouvoir être sectionnés sans modification de l'état de surface. Une contamination de la section des céramiques n'a pas pu être évitée lors du tronçonnage suivi du polissage. Un second protocole a alors été mis en place avec section préalable du disque de vitrocéramique brut puis polissage miroir de la section. Un scotch carbone a ensuite été mis en place sur la face latérale afin de la protéger de l'attaque acide réalisée sur sa surface supérieure comme précédemment. Bien qu'intéressant, ces résultats sont compliqués à exploiter car il est difficile de garantir qu'il n'y ait pas d'acide HF qui se soit immiscé entre le scotch et la surface latérale. Sur les images MEB de la Figure 23, on peut voir que selon la zone observée, la profondeur d'attaque varie. Cette différence de profondeur d'attaque selon le mode de rinçage peut également être liée à une libération des cristaux de disilicate de lithium en surface, qui serait peu tenus suite à l'attaque acide, et éliminés par les US. Un autre protocole de caractérisation devra être utilisé pour permettre cette investigation comme par exemple l'utilisation de la tomographie par RX, analyse non-destructive.

Cette différence peut aussi s'expliquer par le fait que le protocole de répartition de l'acide sur la surface dépend du praticien et des quantités réparties de manière pas forcément homogène sur celle-ci.



**Figure 23 :** Images MEB de la section d'un échantillon découpé puis poli miroir et finalement mordancé à l'acide sur sa surface, la section étant protégée par un scotch carbone : a)x500 et b) x1000. Mise en évidence des variations de profondeur attaquées.

### **2.3 Application du silane :**

Pour cette étape, de même que pour l'application de HF au cabinet dentaire, il n'y a pas de contrôle pour garantir l'utilisation d'une quantité identique de silane appliquée sur les surfaces traitées. Le praticien juge lui-même si une quantité suffisante mais non excessive est déposée puis il passe à la phase de séchage. Sur les images des surfaces traitées présentées Figure 24, il semblerait qu'après rinçage à l'eau courante + US, le silane s'infiltrer mieux entre les cristaux et ne reste pas en surface. Les résultats de Sa montrent, après une application de silane, une rugosité plus importante pour les échantillons ayant été rincés aux US (Tableau 7 :  $238 \pm 9 \text{nm}$  vs  $147 \pm 26 \text{nm}$ ). Ces résultats vont dans le sens d'une meilleure pénétration du silane qui ne reste pas en surface. Cela peut provenir soit de l'élimination des sels de fluor formés en surface, soit de la disparition des particules cristallisées conduisant à l'ouverture de pores de plus faible profondeur à la surface ou du praticien qui aurait utilisé une quantité de silane différente (la rugosité étant modifiée après l'étape de mordantage acide, l'application d'un produit fluide n'aura pas le même rendu optique). Cette quantité est donc un paramètre à contrôler aussi pour pouvoir réellement conclure sur la modification de la rugosité de surface des échantillons.

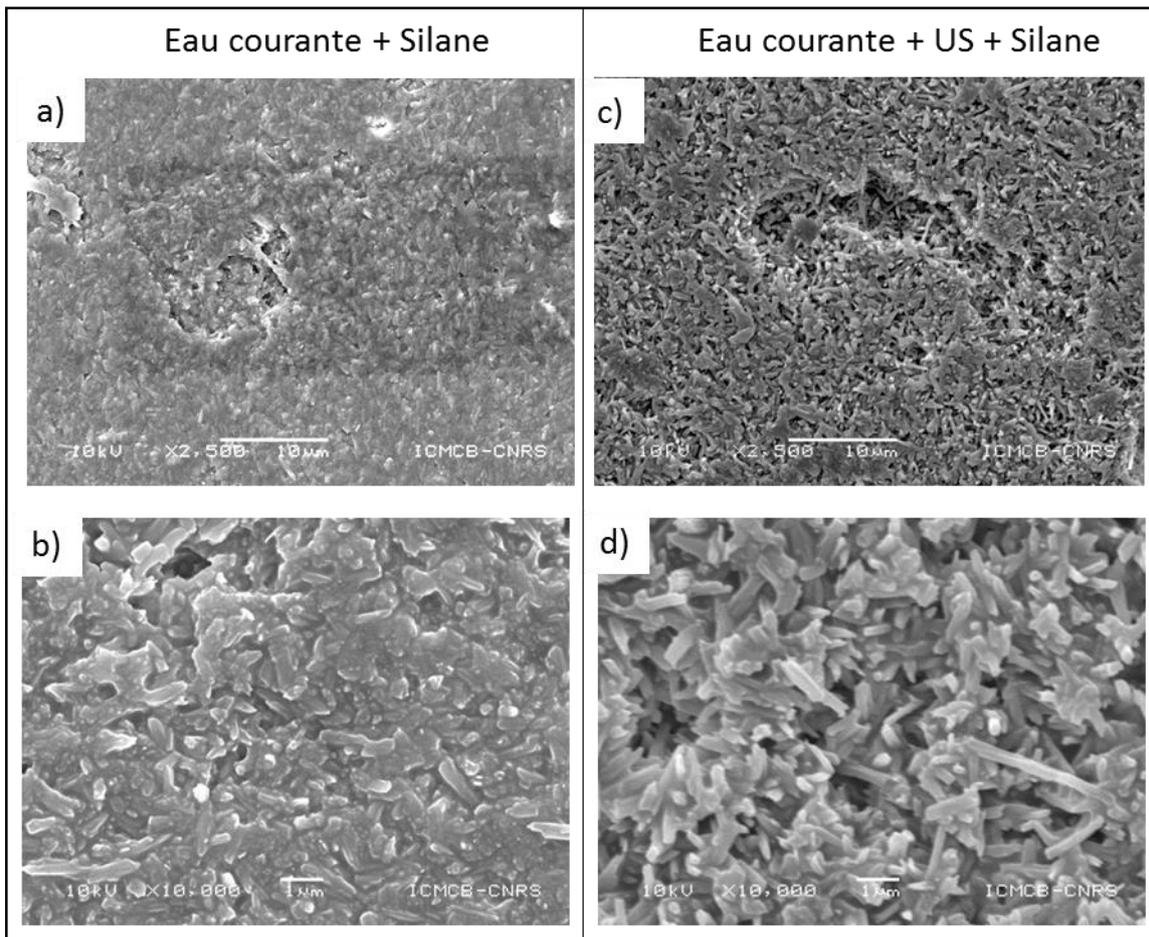


Figure 24 : Images MEB de la surface de la vitrocéramique après mordantage au HF puis application de silane. (a)(b) Rinçage à l'eau courante. (c)(d) rinçage à l'eau courante + US.

## 2.4 Application de la résine :

Afin d'obtenir une couche de résine la plus homogène en épaisseur (condition nécessaire pour les essais de scratch-tests) et de l'ordre de la centaine de micron (ordre de grandeurs des joints de collage), la résine a été appliquée à l'aide de l'embout mélangeur puis une lame de verre, a été pressée à la surface des échantillons afin d'obtenir une répartition de la résine d'assemblage. La lame de verre a été retirée après photopolymérisation.

L'analyse de surface ne présentant pas d'intérêt dans ce cas, il a été réalisé des coupes afin de pouvoir analyser les sections des échantillons obtenus directement. On peut voir Figure 25, les variations d'épaisseur des couches de résine au sein d'un même échantillon (c) et entre 2 échantillons (a et c), mettant en évidence la difficulté de contrôler cette épaisseur. De plus, la Figure 25 c met en évidence la présence d'une couche d'aspect différent côté résine et au contact de la surface traitée avec le silane, cela pouvant provenir de la surface de la résine dont la polymérisation est inhibée par

l'oxygène. Grâce à la linéarité de l'interface apparaissant en noir sur les images, on peut voir que la résine semble pénétrer dans les pores présents en surface lorsque l'échantillon est rincé à l'eau + US alors que lorsqu'on rince uniquement à l'eau courante, c'est la phase noire (silane ?) qui bouche ces pores. Ce résultat est cohérent avec les remarques faites sur les différences de quantité de silane appliquées entre les 2 types d'échantillons.

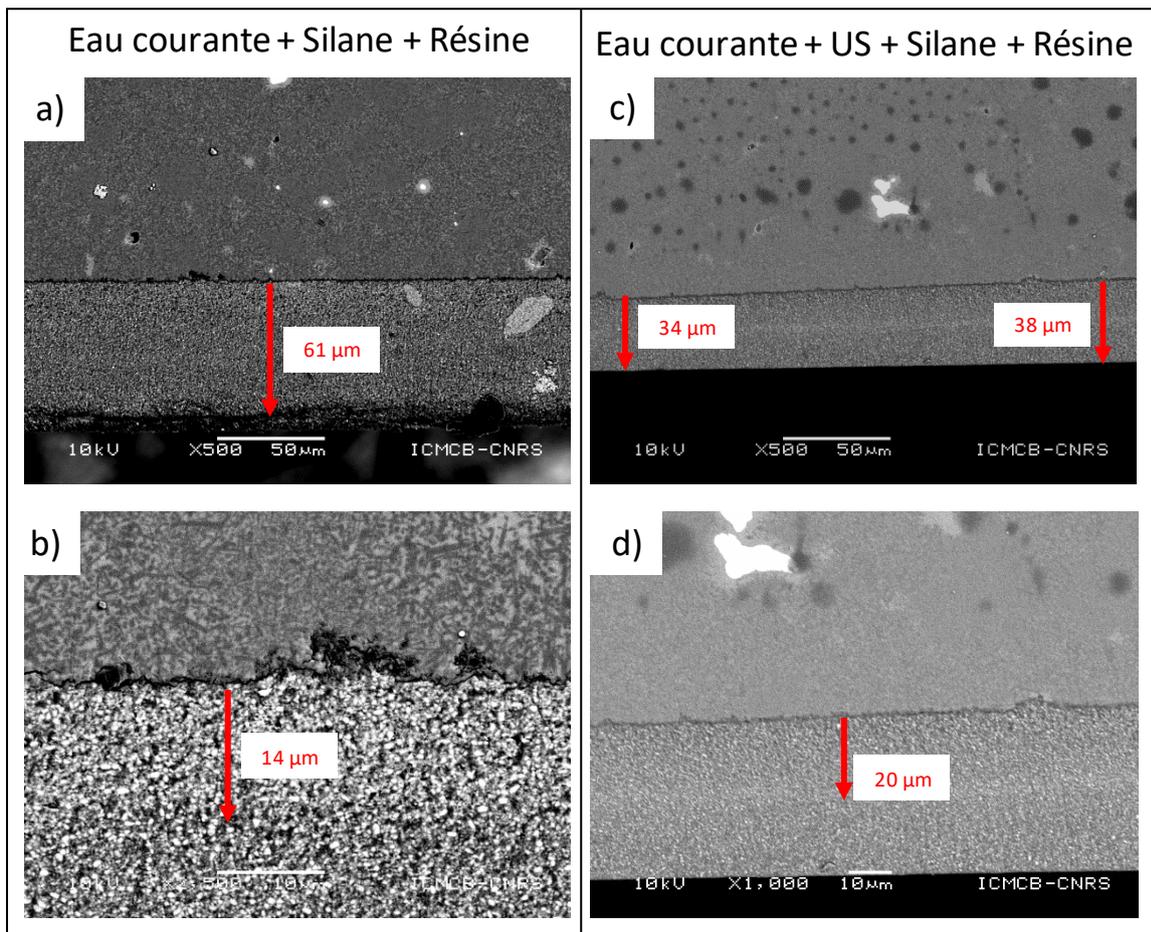


Figure 25: Images MEB en mode contraste chimique (x500 et x 2500) présentant l'interface céramique/résine avec un rinçage à l'eau courante (a-b) ou à l'eau courante +US (c-d), mettant en évidence des variations d'épaisseur de la couche de résine au sein d'un même échantillon et pour les différents échantillons et la présence d'une couche d'une dizaine de microns d'aspect différent de celui de la résine.

Les échantillons ont ensuite été analysés à l'aide de l'XPS afin de confirmer la disparition des sels de fluor après rinçage à l'eau courante + US. Les résultats obtenus confirment la disparition en grande partie des sels de fluor mais on détecte la possible présence de l'élément fluor en faible quantité, peut-être sous une autre forme (Figure 26). Ce résultat pourrait avoir des conséquences sur les liaisons chimiques créées ce qui serait intéressant d'approfondir dans le cadre de la suite de cette étude.

Présence possible de Fluor malgré un rinçage US

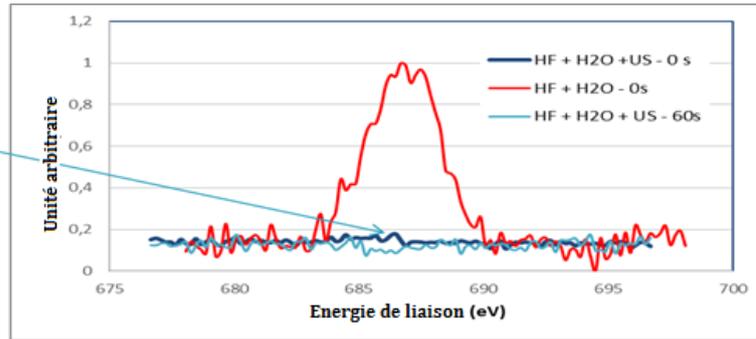


Figure 26 : Analyse XPS de la présence de fluor sur un échantillon ayant subi une attaque au HF puis rincé à l'eau (rouge), rincé aux US (bleu foncé) et rincé aux US puis décapé en surface (bleu clair).

Sur chacun de ces deux échantillons, des mesures de force critique de décohésion ont été réalisées par scratch tests. Cela permet de voir si la décohésion se passe à l'interface avec la résine ou la vitrocéramique et aussi d'identifier le mode d'endommagement.

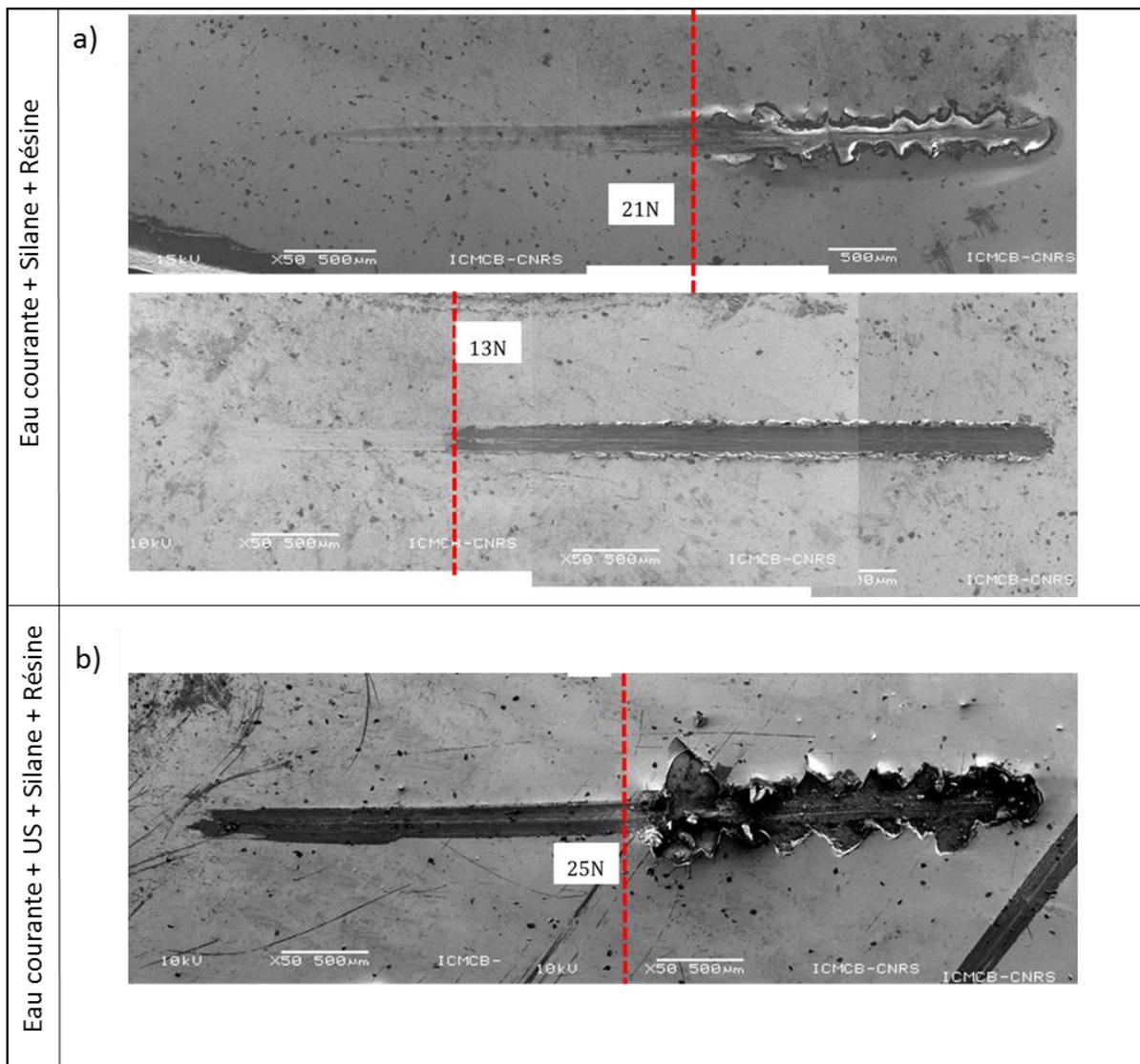


Figure 27 : Images MEB des rayures de scratch tests réalisées sur les 2 types d'échantillons pour une longueur de rayure de 5mm et une force maximale appliquée de 50N (de gauche à droite).

La Figure 27 met en évidence un comportement différent des 2 types d'échantillons. En effet, lorsque l'échantillon est rincé à l'eau courante + US, on retrouve toujours le même type d'endommagement par écaillage. La force estimée pour les trois rayures réalisées est toujours du même ordre de grandeur c'est-à-dire  $25 \pm 1$  N. Par contre, si on se limite à un rinçage à l'eau courante, les résultats varient d'un échantillon à l'autre. On peut aussi noter la variation de largeur de la rayure avant la formation des écailles qui varie presque d'un facteur 1.5 lorsque l'on passe d'un échantillon rincé à l'eau courante à un échantillon rincé à l'eau courante + US. Afin de déterminer pour les échantillons rincés à l'eau courante + US, si c'était l'interface qui lâchait ou si le phénomène se produisait dans la résine ou la vitrocéramique, l'analyse par EDX-MEB a été réalisée sur le premier éclat apparu. L'élément Baryum n'étant présent que dans la résine sert de marqueur de la présence de cette dernière alors que pour la vitrocéramique, ce sera le potassium. Sur la Figure 28, on peut voir que la rupture a lieu à l'interface entre la vitrocéramique (en rouge) et la résine (en vert). Il reste toutefois un peu de résine dans la rayure au tout début puis l'arrachement est total.

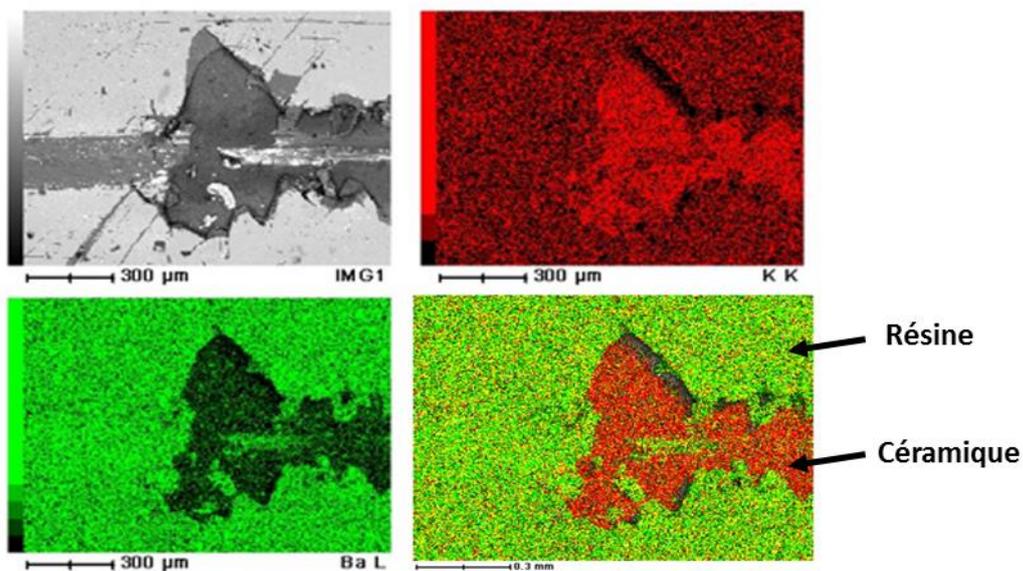


Figure 28: Images résultantes de l'analyse EDX-MEB mettant en évidence la rupture à l'interface vitrocéramique (en rouge, élément marqueur = potassium) et la résine (en vert, élément marqueur = baryum). L'image MEB en niveau de gris du premier éclat analysée est aussi présentée.

### III. Conclusion et perspectives :

La revue bibliographique réalisée ainsi que les différents essais présentés, ont permis une meilleure compréhension du matériau étudié (une vitrocéramique enrichie au disilicate de lithium) ainsi que de mieux appréhender la complexité des mécanismes mis en jeu lors du collage.

L'étude de l'effet du mordantage acide sur la surface de la vitrocéramique n'a pas permis de mettre en évidence la profondeur attaquée mais a déjà montré que pour pouvoir comparer 2 échantillons et garder de la reproductibilité, il va falloir quantifier la quantité d'acide utilisée. L'attaque ne se faisant pas de manière homogène du fait de la conservation du protocole clinique, il serait bien de pouvoir l'observer en profondeur sur toute la surface traitée. Des tests par tomographie de RX seront réalisés dans un second temps afin de déterminer ce paramètre qui semble être aussi influencé par la durée d'application.

Les manipulations effectuées sur les échantillons après différenciations des étapes de rinçage (à l'eau courante ou à l'eau courante + US) semblent indiquer un nettoyage plus efficace de la surface lors de l'utilisation d'ultrasons, avec élimination des sels de fluor à priori formés en surface lors du mordantage acide (Figure 20 et Figure 21). La composition exacte de ces sels n'a pas été abordée dans ce manuscrit mais pourra être déterminée par analyse chimique WDS (microsonde de Castaing ou en spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier).

Le second paramètre fortement influencé par le rinçage à l'aide d'ultrason est la rugosité de surface. Il semble que les paramètres de rugosité de surface des échantillons rincés par US soient plus faibles que pour un rinçage à l'eau. Cela pourrait être lié à la libération des parties cristallisées (en aiguille) qui sont insuffisamment retenus dans la phase amorphe du fait de son élimination partielle lors du mordantage acide. Une couche superficielle de cristaux peu imbriqués dans la phase vitreuse pourrait en partie expliquer les valeurs d'adhérence plus faibles trouvées au scratch test lorsque le rinçage est effectué uniquement à l'eau ainsi que leur fluctuation. Une comparaison pourra être faite avec l'utilisation d'un protocole de nettoyage des sels de fluor à l'acide orthophosphorique. De plus, le rinçage dans un bac à US ouvre davantage de pores même moins profonds à la surface de la céramique, permettant une augmentation de la surface d'accroche et une augmentation d'adhésion par accrochage mécanique en plus

de l'accrochage chimique par création de liaisons chimiques entre les différents matériaux.

Lors de l'application du silane, on a constaté également une différence importante de la morphologie de surface selon le mode de rinçage. En effet, les paramètres de rugosité sont augmentés lors de l'application du silane après rinçage à l'eau courante + US. Visuellement l'étude par MEB a mis en évidence la présence d'un film moins épais et surtout une meilleure pénétration du silane autour des aiguilles cristallisées. Cependant, se pose toujours la question de savoir si la quantité de silane employée est similaire. De plus, le phénomène observé lors d'un rinçage uniquement à l'eau courante, peut être aussi dû à la non élimination des sels de fluor, représentant une diminution des paramètres de mouillabilité du silane ainsi qu'à une présence de pores moins nombreux et moins ouverts, ne permettant pas la diffusion du silane en profondeur.

Les premiers résultats sur les propriétés d'adhérence obtenus grâce au scratch test, semblent indiquer de meilleurs résultats et une meilleure reproductibilité de ceux-ci, lors d'un rinçage à l'eau courante + US. L'élimination en surface de la céramique des grains cristallisés de disilicate de lithium peu accrochés après le mordantage peut expliquer ces résultats. Cela expliquerait également les résultats de l'étude de Bruzi et al. (60) quant à l'inutilité de l'application d'un silane si elle n'est pas précédé d'un rinçage US. Cette conclusion va dans le sens d'une nécessité d'un rinçage US pour le type de céramique étudié. Cependant pour réellement conclure, il faudrait utiliser des épaisseurs de résines similaires d'où le besoin de mettre au point un protocole permettant basé sur celui utilisé (utilisation d'une lame de verre pour conserver la planéité de la surface). De plus une reproductibilité des quantités de HF et de silane appliquées est nécessaire.

Rappelons que tous ces tests préliminaires ont été réalisés en utilisant les protocoles des praticiens en cabinet dentaire. Aucun paramètre de masse ou de volume lors de l'application de l'acide fluorhydrique, du silane ou de la résine n'a été quantifié. Ces paramètres sont fondamentaux pour pouvoir conclure définitivement sur toutes les valeurs quantifiées (rugosité, force d'arrachement...).

De plus, d'autres paramètres tels que le temps de durée de l'étape de mordantage acide (qui peut varier selon les auteurs), l'application de chaleur ou non lors du séchage du silane ou encore le rinçage préalable à l'acide orthophosphorique avant le dépôt de la couche de résine, sont maintenant nécessaires à étudier afin de mieux comprendre les mécanismes physico-chimiques mis en jeu et d'améliorer le protocole de collage des

céramiques à base de disilicate de lithium. Ces travaux déjà débutés, vont être réalisés dans le cadre d'un stage ingénieur de 6 mois.

L'objectif, qui était de mettre en avant le protocole d'utilisation de l'acide fluorhydrique et du silane, ainsi que les effets des erreurs dans ce protocole a abouti à la détermination de plusieurs points clés présentant des flous qu'il sera nécessaire d'étudier davantage. Le paramètre du rinçage suivant l'application de l'acide fluorhydrique semble être déterminant lors de l'utilisation d'une vitrocéramique enrichie au disilicate de lithium pour permettre une action efficace du silane. La présence, en surface, de disilicate de lithium faiblement accroché peut être à l'origine d'une diminution des valeurs d'adhésion et d'une inefficacité du silane dans ces conditions. Cela devra donc être confirmé par la suite car la conséquence clinique serait très importante. De plus la présence possible de fluor résiduel quel que soit le type de rinçage n'a à notre connaissance jamais été évoquée dans la littérature et pourrait être à l'origine de mécanismes d'interaction entre la vitrocéramique et le silane.

# Annexes

## *Fonctionnement des machines utilisées*

### *Profilométrie Optique Interférentielle*

Cette machine présente trois objectifs : x5, x20 et x100 ainsi que trois champs de vision (FOV) : x0,5, x1 et x1,5.

Selon la résolution souhaitée, deux modes de mesures peuvent être utilisés : PSI pour des hauteurs inférieures à 160nm et VSI pour des hauteurs de plus de 160nm.

Le Fonctionnement est basé sur un signal lumineux provenant d'une source et séparé en deux. Un faisceau sert de référence et un faisceau, après avoir subi une réflexion sur la surface de l'échantillon, interfère au niveau de la séparatrice avec le faisceau de référence (Figure 29). Ces interférences permettent d'avoir des informations sur la hauteur. En mode VSI l'objectif se déplace en z de façon à observer les interférences sur chaque plan de l'échantillon et à déterminer ainsi la hauteur inter plan. Dans le mode PSI, l'objectif est immobile et ce sont les variations de phase due aux faibles variations de hauteurs qui sont étudiées.

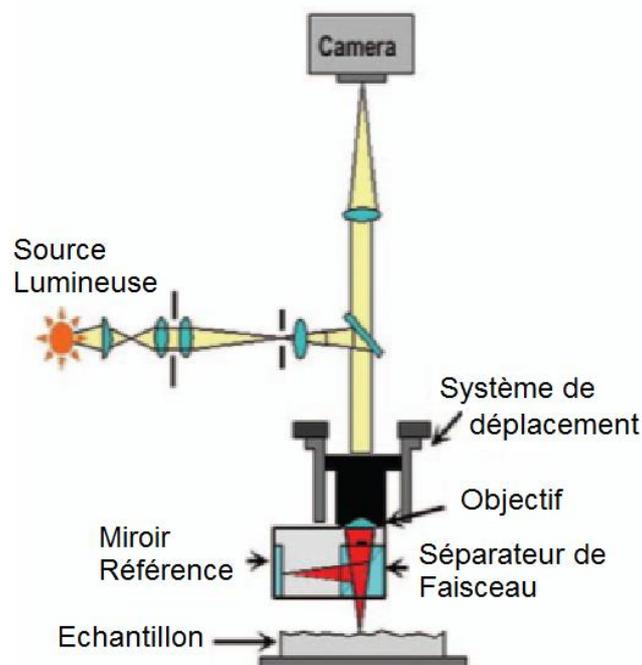


Figure 29 : Principe de fonctionnement d'un profilomètre optique

Cette technique demande d'avoir une surface qui réfléchisse la lumière afin de pouvoir avoir une information. Dans le cas où cela n'est pas possible, il est envisageable de recouvrir l'échantillon par une fine couche réfléchissante, d'or par exemple.

Une analyse en profilométrie optique permet d'obtenir des images en 2D et en 3D d'une surface.

### *Microscopie Electronique à Balayage*

Un microscope électronique à balayage (MEB ou SEM en anglais) balaye un faisceau d'électrons focalisé sur une surface pour créer une image. Les électrons du faisceau interagissent avec l'échantillon, générant divers signaux pouvant être utilisés pour obtenir des informations sur la topographie (électrons secondaires) et la composition de la surface d'un l'échantillon plan avec corrélation directe du niveau de gris observé avec le numéro atomique moyen de la phase considérée (électrons rétrodiffusés). La résolution maximale obtenue dans un SEM dépend de nombreux facteurs, tels que la tension utilisée, la taille du faisceau d'électron, la distance de travail... Les principaux composants du MEB incluent : une source d'électrons, une colonne vers le bas de laquelle les électrons sont dirigés avec des lentilles électromagnétiques, des détecteurs d'électrons secondaires et rétro-diffusés ainsi qu'un détecteur EDX pour l'analyse élémentaire semi-quantitative des éléments présents dans le matériau, une chambre d'échantillonnage maintenue sous vide et un système de pilotage du faisceau par un ordinateur. Les images sont directement visualisées en temps réel (mode TV) sur l'écran de l'ordinateur puis en mode acquisition d'image sont balayés plus lentement et filtrées en bruit, afin d'augmenter leur qualité.

Les électrons sont produits au sommet de la colonne. Dans le modèle JEOL 6084, les électrons proviennent d'un filament de Tungsten (W) qui est chauffé de manière résistive pour produire des électrons. Ils sont ensuite accélérés vers le bas et passés à travers une combinaison de lentilles et d'ouvertures pour produire un faisceau d'électrons focalisé qui frappe la surface de l'échantillon. L'échantillon est monté sur une platine dans la chambre où le vide est réalisé. Cette méthode de caractérisation nécessite que la surface de l'échantillon soit rendue conductrice en appliquant une fine couche d'Or par exemple. Si elle ne l'est pas suffisamment, des charges électriques vont s'y accumuler, créer des champs parasites et perturber l'image (effet de charge). L'échantillon doit, de plus, pouvoir résister au faisceau d'électron (ne pas fondre par exemple ou se transformer) et à l'exposition au vide partiel ou poussé.

Lorsque les électrons interagissent avec l'échantillon, ils produisent des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés et des rayons X caractéristiques. Ces signaux sont collectés par un ou plusieurs détecteurs pour former des images qui sont ensuite affichées sur l'écran de l'ordinateur.

Les types d'électrons mentionnés ci-dessus sont détectés par différents détecteurs et apportent des informations différentes sur l'échantillon. Pour la détection des électrons rétrodiffusés, des détecteurs semi-conducteurs sont placés au-dessus de l'échantillon, de manière concentrique par rapport au faisceau d'électrons, afin de maximiser leur collection. Ce type d'électron nous apporte des informations sur le contraste chimique. Pour la détection des électrons secondaires (SE), un scintillateur placé dans une cage de Faraday, chargé positivement et attirant ces électrons est utilisé. Le scintillateur est ensuite utilisé pour accélérer les électrons et les convertir en photoélectrons avant d'atteindre un photomultiplicateur d'amplification. Le détecteur SE est placé latéralement dans la chambre des électrons afin d'accroître l'efficacité de la détection des électrons secondaires. Ces électrons secondaires sont utilisés pour former une image topographique. Les images SE ont une résolution élevée, indépendante du matériau, et sont acquises à partir d'électrons dispersés de manière non élastique près de la surface. Aucune information sur la composition des matériaux n'est disponible sauf si l'échantillon est plan auquel cas, un contraste chimique ou cristallographique peut être aussi observé.

En microscopie électronique à balayage, un rayonnement X est aussi émis lorsque le faisceau d'électrons par excitation, permet le déplacement d'un électron de la couche interne ensuite remplacé par un électron de la couche externe. Étant donné que chaque élément présente une différence d'énergie unique entre les couches d'électrons interne et externe, les rayons X détectés permettent l'identification de l'élément chimique.

Tous les éléments de l'atome numéro 4 (Be) à 92 (U) peuvent être détectés en principe, bien que tous les instruments ne soient pas équipés pour les éléments 'légers' ( $Z < 11$ ). Cette méthode de caractérisation est appelée EDX ou EDS et les détecteurs sont constitués par des diodes semi-conductrices en Si (dopé au Li) refroidit à l'azote liquide.

Avec le modèle utilisé dans notre cas par exemple, le Fluor ne peut pas être détecté, une méthode d'analyse de surface complémentaire comme l'XPS peut alors être utilisée ou le WDS.

## XPS

C'est une technique d'analyse de surface largement utilisée car elle peut être appliquée à une large gamme de matériaux conducteurs ou isolants et fournit des informations sur l'état quantitatif et chimique de la surface de l'échantillon.

La XPS est généralement accomplie en excitant une surface d'échantillon avec des rayons X mono-énergétiques  $Al\ K\alpha$ , ce qui provoque l'émission de photoélectrons à partir de la surface de l'échantillon. Un analyseur d'énergie électronique est utilisé pour mesurer l'énergie des photoélectrons émis. À partir de l'énergie de liaison et de l'intensité d'un pic photoélectronique, il est possible de déterminer les éléments présents (sauf l'Hydrogène et l'Hélium), le pourcentage atomique de chaque élément et la nature et quantification des liaisons chimiques entre ces éléments. Il y a cependant un seuil de détection de 0.1 % atomique.

Contrairement au SEM / EDS qui a une profondeur d'analyse typique de 1 à 3  $\mu m$ , le XPS est une technique d'analyse de surface avec une profondeur d'analyse typique variant de 1 nm à 10 nm. Cette technique d'analyse est non destructive.

Les instruments XPS permettent d'obtenir des spectres avec une résolution spatiale latérale aussi petite que 7,5  $\mu m$ . Il convient donc mieux à l'analyse de composition des couches ultra-minces et minces. Des informations sur la distribution spatiale peuvent être obtenues en balayant le faisceau de rayons X focalisé sur la surface de l'échantillon.

Le principe de cette méthode repose sur l'interaction de photons d'une source X avec la matière qui rend instables les atomes qui la composent. Cet apport d'énergie, pour peu qu'il soit suffisant, permet aux électrons qui gravitent autour du noyau de rompre l'attraction qui les maintient sur leurs orbitales. Ils quittent alors l'atome avec une énergie cinétique  $E_c$ . Propulsés dans la matière, ils parcourent une distance qui est fonction de cette énergie et du matériau dans lequel ils évoluent. Si leur énergie est suffisante, certains électrons atteignent la surface, sont extraits du matériau et passent dans le vide. Les électrons émis sont collectés et comptés en fonction de leurs énergies cinétiques. La relation  $E_l = h\nu - E_c - W_{travail\ de\ sortie}$  permet de déterminer l'énergie de liaison  $E_l$  des électrons et d'identifier les atomes dont ils proviennent.

Les principaux composants du XPS incluent :

- Source de RX
- Lentilles et diaphragmes
- Analyseur

- Détecteur

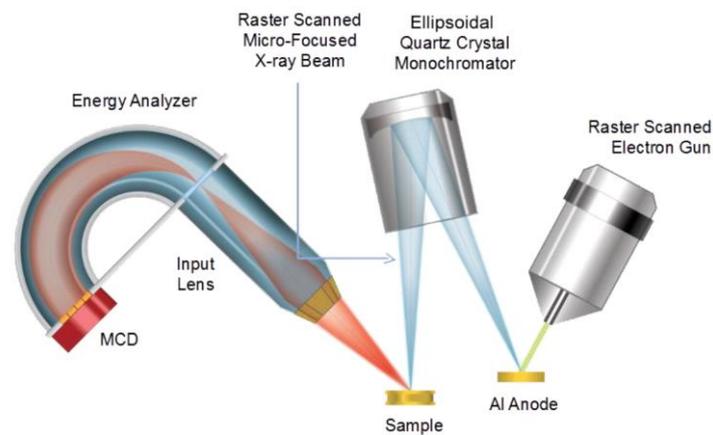
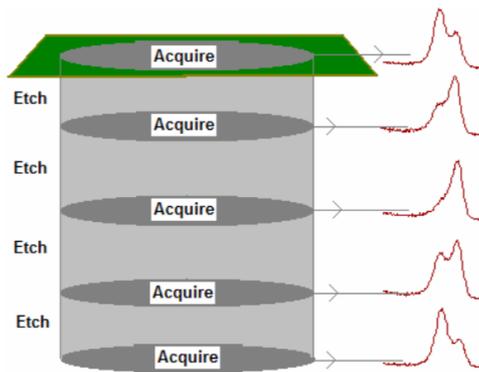


Figure 30 : Schéma de principe de fonctionnement de l'XPS

En dehors de la surface, les autres interfaces sont accessibles soit par l'analyse angulaire jusqu'à 10 nm, soit par décapage ionique pour des études sur des épaisseurs de l'ordre du micromètre.

Le décapage ionique :

Bien que le XPS soit une technique sensible à la surface, le décapage ionique permet d'accéder à des couches internes en utilisant un canon à ions capable de décaper plus ou moins vite la surface d'un échantillon. Cette technique complémentaire de l'XPS permet de tracer un profil de profondeur de l'échantillon en combinant une séquence de cycles de gravure au canon à ions avec les mesures XPS à partir de la surface actuelle. Un canon à ions est utilisé pour graver le matériau pendant un certain temps avant d'être désactivé pendant l'acquisition des spectres XPS. Chaque pistolet ionique fait un décapage par cycle et expose une nouvelle surface. Les spectres XPS fournissent le moyen d'analyser la composition de ces surfaces. Le faisceau d'ions est obtenu par collision entre un gaz et des électrons. Ces ions sont accélérés et viennent bombarder la surface de l'échantillon. L'impact des ions sur le matériau arrache les atomes de la surface. Ce décapage fait apparaître une nouvelle couche que l'on caractérise par spectroscopie XPS ou AES.



**Figure 31 : Exemple d'analyse en profondeur par XPS.**

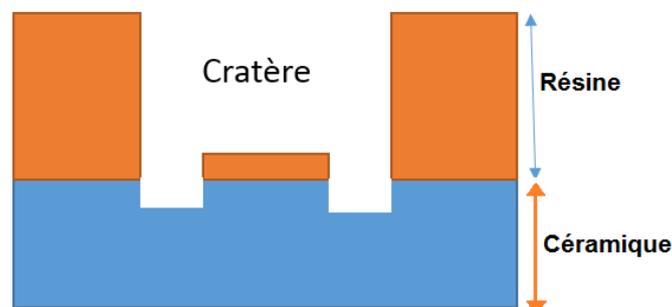
### *GDEOS*

L'appareillage utilisé est un GD-Profilier 2 (HORIBA Jobin Yvon). Il couple un système de décapage ionique et spectromètre optique d'analyse du plasma. Il permet d'obtenir des intensités lumineuses en fonction du temps de décapage.

Des ions d'argon vont bombarder la surface du verre à analyser et en pulvériser les particules. Ces dernières, en se désexcitant vont émettre des photons collectés par un spectromètre optique. L'analyse spectrale permet d'en déterminer la nature. Les profils obtenus directement donnent l'intensité lumineuse de chaque élément chimique en fonction du temps de décapage.

De manière générale, lorsque le décapage est court, il existe une incertitude beaucoup plus importante que pour de longs temps de décapage. En effet, le possible décalage entre le début de la mesure du profil en GD-OES et le début du décapage réel, peut être une source d'incertitude des profils obtenus.

La conversion du temps de décapage en profondeur se fait par profilométrie mécanique du cratère obtenu après le décapage.



**Figure 32 : Présentation des profils de cratère obtenus lors du décapage**

La forme du cratère est représentée Figure 32. Celui-ci n'est jamais parfaitement plan, le substrat peut être analysé en fin d'analyse tandis que l'ensemble de la couche superficielle n'est pas totalement décapée.

### *Scratch-Test*

Le scratch-test est une méthode permettant de simuler en laboratoire les contraintes auxquelles est soumis un revêtement au cours de son utilisation quotidienne (dans notre cas les forces de mastication impactent le collage des céramiques). Pour ce faire, on tire un indenteur diamant à pointe arrondie (Rockwell) sur la surface de l'échantillon en augmentant la force et à vitesse constante. Les rayures apparaissant à la surface sont une indication du mécanisme de fissure et du comportement qu'aura le revêtement au quotidien.

Différents types d'endommagement peuvent être observés à la surface des dépôts au cours d'un scratch test. D'une manière générale, trois modes de dégradation des dépôts durs peuvent être induits par le scratch test : fissuration, écaillage, délaminage. Ces types d'endommagement dépendent essentiellement des propriétés du substrat et du dépôt, en particulier de leurs duretés. En effet, la dégradation du revêtement est contrôlée par la déformation plastique que subit ce dernier. La dureté du substrat ainsi que du dépôt joue un rôle important dans la déformation plastique du dépôt ; pour des couches déposées sur des substrats plus mous, la déformation plastique qu'impose la pointe sur le revêtement est partagée avec le substrat, ce qui retarde l'endommagement et mène à une charge critique plus élevée que celle où les duretés du substrat et du dépôt sont proches. La même interprétation peut expliquer l'influence de l'épaisseur du dépôt sur son adhérence. La rugosité du substrat ou de la surface du dépôt peut aussi modifier la tenue d'un revêtement de plusieurs façons. La rugosité cause une concentration de contrainte facilitant l'amorçage des fissures, ce qui mène à une réduction considérable de la charge critique (72).

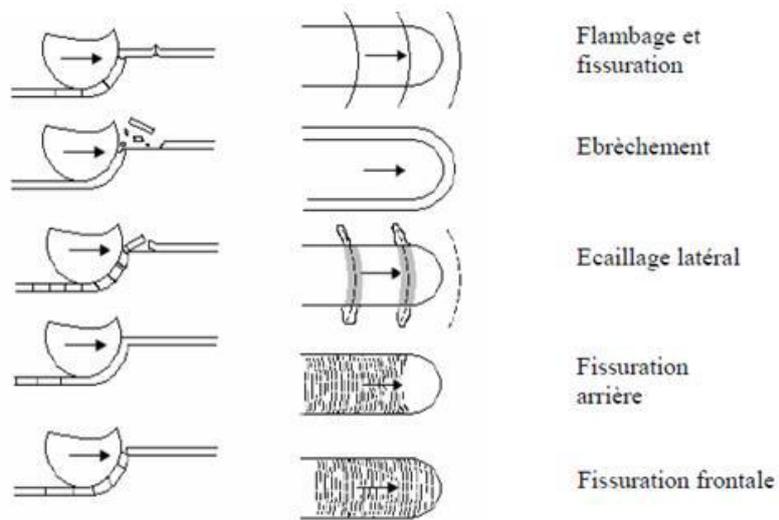


Figure 33 : Représentation schématique des modes de rupture des revêtements par micro-rayage, vue de côté et de dessus

# Bibliographie

---

1. Poujade J-M, Zerbib C, Serre D. Céramiques dentaires. EMC - Dentisterie. 2004 Mai ;1(2):101-17.
2. Zheng LW, Wang JY, Qing Yu R. Biomaterials in Dentistry. Encyclopedia of Biomedical Engineering. Elsevier; 2019 p. 278-88.
3. Giordano R, McLaren EA. Ceramics Overview: Classification by Microstructure and Processing Methods. Compendium of Continuing Education in Dentistry. 2010;31(9):682-97.
4. Weinstein M, Katz S, Weinstein A. Porcelain to metal bonding. United State Patent. 1962;3(52):982.
5. McLean JW, Hughes TH. The reinforcement of dental porcelain with ceramic oxides. Br Dent J. 1965 Sept ;119(6):251-67.
6. Durand J-C, Pourreyron L, Bennasar B, Jacquot B, Fages M. Céramiques dentaires : de leurs évolutions aux implications cliniques. EMC - Dentisterie. 2017 Dec;12(6):1-15.
7. Shenoy A, Shenoy N. Dental ceramics: An update. J Conserv Dent. 2010 Oct;13(4):195-203.
8. Fron H. Matériaux actuels pour les restaurations partielles. Le fil dentaire. 2015. Disponible sur <https://www.lefiledentaire.com/articles/clinique/esthetique/materiaux-actuels-pour-les-restaurations-partielles/>
9. Li RWK, Chow TW, Matinlinna JP. Ceramic dental biomaterials and CAD/CAM technology: State of the art. J Prosthodont Res. 2014 Oct;58(4):208-16.
10. Denry I, Holloway JA. Ceramics for Dental Applications: A Review. Materials (Basel). 2010 Jan ;3(1):351-68.
11. Mörmann WH, Bindl A. All-ceramic, chair-side computer-aided design/computer-aided machining restorations. Dental Clinics of North America. 2002 Apr ;46(2):405-26.
12. Uzun G. An Overview of Dental CAD/CAM Systems. Biotechnology & Biotechnological Equipment. 2008 Jan ;22(1):530-5.
13. Montazerian M, Zanotto ED. Bioactive and inert dental glass-ceramics. J Biomed Mater Res Part A. 2017 Feb;105(2):619-39.

14. Ferrari J, Sadoun M. Classifications des céramiques dentaires. *Cah Prothèse*. 1995;89:17-26.
15. Mainjot A. Ceramic Materials for Dental Prostheses. In: Migonney V, éditeur. *Biomaterial*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc.; 2014 181-97
16. Mackert JR, Rueggeberg E, Lockwood PE, Evans AL, Thompson WO. Isothermal Anneal Effect on Microcrack Density around Leucite Particles in Dental Porcelain. *J Dent Res*. 1994 June ;73(6):1221-7.
17. Zarone F, Ferrari M, Mangano FG, Leone R, Sorrentino R. "Digitally Oriented Materials": Focus on Lithium Disilicate Ceramics. *Int J Dent*. 2016;2016:1-10.
18. Mahiat Y. *La matière apprivoisée ; céramique et prothèse fixée*. Edition CRG. 1998
19. Makhija SK, Lawson NC, Gilbert GH, Litaker MS, McClelland JA, Louis DR, et al. Dentist material selection for single-unit crowns: Findings from the National Dental Practice-Based Research Network. *J Dent*. 2016 Dec ;55:40-7.
20. Baldissara P, Llukacej A, Ciocca L, Valandro FL, Scotti R. Translucency of zirconia copings made with different CAD/CAM systems. *J Prosthet Dent*. 2010;104:6-12.
21. Lien W, Roberts HW, Platt JA, Vandewalle KS, Hill TJ, Chu T-MG. Microstructural evolution and physical behavior of a lithium disilicate glass-ceramic. *Dent Mater*. 2015 Aug ;31(8):928-40.
22. Fabbri G, Dellificorelli G, Lorenzi MD, Sorrentino R. Clinical Evaluation of 860 Anterior and Posterior Lithium Disilicate Restorations: Retrospective Study with a Mean Follow-up of 3 Years and a Maximum Observational Period of 6 Years. *Restorative Dent*. 2014;34(2):15.
23. Rauch A, Reich S, Schierz O. Chair-side generated posterior monolithic lithium disilicate crowns: clinical survival after 6 years. *Clin Oral Investig*. 2017 July ;21(6):2083-9.
24. Sulaiman TA, Delgado AJ, Donovan TE. Survival rate of lithium disilicate restorations at 4 years: A retrospective study. *Journal Prosthet Dent*. 2015Sept ;114(3):364-6.
25. Probst L, Diehl J. Slip casting alumina ceramics for crown and bridge restorations. *Quintessence Int*. 1992;(23):25-31.

26. Andersson M, Razzoog ME, Odén A, Hegenbarth EA, Lang BR. PROCERA: A new way to achieve an all-ceramic crown. *Quintessence Int.* 1998 May;29(5):285-96.
27. Chevalier J, Gremillard L, Virkar AV, Clarke DR. The Tetragonal-Monoclinic Transformation in Zirconia: Lessons Learned and Future Trends. *J Am Ceram Soc.* 2009 Sept;92(9):1901-20.
28. Tetè S, Zizzari VL, Borelli B, De Colli M, Zara S, Sorrentino R, et al. Proliferation and adhesion capability of human gingival fibroblasts onto zirconia, lithium disilicate and feldspathic veneering ceramic in vitro. *Dental Mater J.* 2014;33(1):7-15.
29. Gerdolle D, Mortier E. Reconstitutions coronaires en céramique : utilisation raisonnée des composites de collage. *Clinic.* 2003;2:77-85.
30. Mash LK, Beninger CK, Bullard JT, Staffanou RS. Leakage of various types of luting agents. *J Prosthet Dent.* 1991 Dec ;66(6):763-6.
31. Tarle Z, Marović D, Pandurić V. Contemporary concepts on composite materials. *Medical Sciences.* 2012;38:23-38.
32. Etienne O, Anckenmann L. Restaurations esthétiques en céramique collée. *JPIO.* Vol. 1. 2017
33. Akgungor G, Akkayan B, Gaucher H. Influence of ceramic thickness and polymerization mode of a resin luting agent on early bond strength and durability with a lithium disilicate-based ceramic system. *J Prosthet Dent.* 2005 Sept ;94(3):234-41.
34. Demunck J. Bonding of an auto-adhesive luting material to enamel and dentin. *Dent Mater.* 2004 Dec ;20(10):963-71.
35. Zhang C, Degrange M. Shear Bond Strengths of Self-Adhesive Luting Resins Fixing Dentine to Different Restorative Materials. *J Biomater Sci Polym Ed.* 2010 Jan;21(5):593-608.
36. Lung C, Matinlinna J. In *Surface Pretreatment Methods and Silanization. Handbook of Oral Biomaterials*, ed. Pan Stanford Publishing, CRC Press, 2014, p. 359-97.
37. Matinlinna JP, Lung CYK, Tsoi JKH. Silane adhesion mechanism in dental applications and surface treatments: A review. *Dent Mater.* 2018 Jan ;34(1):13-28.
38. Janda R, Roulet J-F, Wulf M, Tiller H-J. A new adhesive technology for all-ceramics. *Dent Mater.* 2003 Sept ;19(6):567-73.

39. Gbureck U, Masten A, Probst J, Thull R. Tribochemical structuring and coating of implant metal surfaces with titanium oxide and hydroxyapatite layers. *Mater Sci Eng C*. 2003;23(3):461-5.
40. Plueddemann EP. *Silane coupling agents*. Springer-Verlag New York; 2013.
41. Arkles B, Larson GL. *A Survey of Properties and Chemistry : Handbook*. Gelest 215 :547-1015.
42. Plueddemann EP. Silane primers for epoxy adhesives. *J Adhes Sci and Technol*. 1988 Jan;2(1):179-88.
43. Ishida H, Koenig JL. Fourier transform infrared spectroscopic study of the structure of silane coupling agent on E-glass fiber. *J Colloid Interface Sci*. 1978;64(3):565-76.
44. Bascom W. The wettability of fluoro- and chlorocarbon trialkoxysilane films adsorbed on glass and metal surfaces. *J Colloid Interface Sci*. 1968;27(4):789-96.
45. Lee L-H. Wettability and conformation of reactive polysiloxanes. *J Colloid Interface Sci*. 1968;27(4):751-60.
46. Zisman WA. Influence of Constitution on Adhesion. *Ind Eng Chem*. 1963;55(10):18-38.
47. Pohl ER, Osterholtz FD. In *Silanes Surfaces and Interfaces*, ed. D.E Leyden, Gordon Breach, New York, 1986, pp481-500.
48. Fron H, Tirlet G, Attal J-P. Les silanes mieux les connaître pour mieux les utiliser. *Inf Dent*. 2009 Mai ;91(20):1058-63.
49. Jeon M, Han J, Park J. Catalytic Synthesis of Silanols from Hydrosilanes and Applications. *ACS Catal*. 2012 Aug ;2(8):1539-49.
50. Paffenbarger GC, Sweeney WT, Bowen RL. Bonding porcelain teeth to acrylic resin denture bases. *J Am Dent Assoc*. 1967 Apr;74(5):1018-23.
51. Moffa JP, Jenkins WA, Weaver RG. Silane bonding of porcelain denture teeth to acrylic resin denture bases. *J Prosthet Dent*. 1975 June;33(6):620-7.
52. Newburg R, Pameijer CH. Composite resins bonded to porcelain with silane solution. *J Am Dent Assoc*. 1978 Feb ;96(2):288-91.

53. Hooshmand T, Vannoort R, Keshvad A. Storage effect of a pre-activated silane on the resin to ceramic bond. *Dent Mater.* 2004 Sept ;20(7):635-42.
54. Ayad MF, Fahmy NZ, Rosenstiel SF. Effect of surface treatment on roughness and bond strength of a heat-pressed ceramic. *J Prosthet Dent.* 2008 Feb ;99(2):123-30.
55. Borges GA, Sophr AM, de Goes MF, Sobrinho LC, Chan DC. Effect of etching and airborne particle abrasion on the microstructure of different dental ceramics. *J Prosthet Dent.* 2003 May ;89(5):479-88.
56. Jardel V, Degrange M, Picard B, Derrien G. Surface Energy of Etched Ceramic. *Int J Prosthodont.* 1999 Oct ;12(5):415-8.
57. Phoenix RD, Chiayi Shen. Characterization of Treated Porcelain Surfaces Via Dynamic Contact Angle Analysis. *Int J Prosthodont.* 1995 Apr ;8(2):187-94.
58. Magne P, Cascione D. Influence of post-etching cleaning and connecting porcelain on the microtensile bond strength of composite resin to feldspathic porcelain. *J Prosthet Dent.* 2006 Nov ;96(5):354-61.
59. Canay Ş, Hersek N, Ertan A. Effect of different acid treatments on a porcelain surface1. *J Oral Rehabil.* 2001 Jan ;28(1):95-101.
60. Bruzi G, Carvalho AO, Giannini M, Maia HP, Magne P. Post-etching cleaning influences the resin shear bond strength to CAD/CAM lithium-disilicate ceramics. *Appl Adhes Sci.* 2017 Dec ;5(17).
61. Hayakawa T, Horie K, Aida M, Kanaya H, Kobayashi T, Murata Y. The influence of surface conditions and silane agents on the bond of resin to dental porcelain. *Dent Mater.* 1992 July ;8(4):238-40.
62. Aida M, Kanaya H, Kobayashi T, Utsugizaki K, Murata Y, Hayakawa T, et al. The Evaluation One Bottle Type Silane Coupling Agents. *J Jpn Prosthodont Soc,* 1991;35(4):765-71.
63. Lacy AM, LaLuz J, Watanabe LG, Dellinges M. Effect of porcelain surface treatment on the bond to composite. *J Prosthet Dent.* 1988 Sept ;60(3):288-91.
64. Bona AD, Anusavice KJ. Microstructure, Composition, and Etching Topography of Dental Ceramics. *Int J Prosthodont.* 2002 Apr ;15(2):159-67.

65. Yavuz T, Eraslan O. The effect of silane applied to glass ceramics on surface structure and bonding strength at different temperatures. *J Adv Prosthodont.* 2016;8(2):75.
66. Peumans M, Hikita K, De Munck J, Van Landuyt K, Poitevin A, Lambrechts P, et al. Effects of ceramic surface treatments on the bond strength of an adhesive luting agent to CAD-CAM ceramic. *J Dent.* 2007 Apr ;35(4):282-8.
67. Özcan M, Vallittu PK. Effect of surface conditioning methods on the bond strength of luting cement to ceramics. *Dent Mater.* 2003 Dec;19(8):725-31.
68. Nagai T, Yoshikazu K. Effect of hydrofluoric acid etching on bond strength of composite luting agent to lithium disilicate ceramic material. *Int Chin J Dent.* 2004;4:100-6.
69. Carvalho RF de, Cotes C, Kimpara ET, Leite FPP. Heat Treatment of Pre-hydrolyzed Silane Increases Adhesion of Phosphate Monomer-based Resin Cement to Glass Ceramic. *Braz Dent J.* 2015 Feb ;26(1):44-9.
70. Shen C, Oh W, Williams JR. Effect of post-silanization drying on the bond strength of composite to ceramic. *J Prosthet Dent.* 2004;91(5):6.
71. Lung CYK, Matinlinna JP. Aspects of silane coupling agents and surface conditioning in dentistry: An overview. *Dent Mater.* 2012 May ;28(5):467-77.
72. Bull SJ. Failure mode maps in the thin film scratch adhesion test. *Tribol Int.* 1997 July ;30(7):491-8.

Axel LARGE, le 29/10/2019

Thèse pour l'obtention du DIPLOME d'ETAT de DOCTEUR en CHIRURGIE DENTAIRE 2019 - n°83

Discipline : Prothèse

**Etude de l'adhésion d'une vitrocéramique enrichie au disilicate de lithium avec  
une résine d'assemblage sans potentiel adhésif**

**Résumé :**

Aujourd'hui, la chirurgie dentaire est guidée par les nécessités cliniques et non uniquement par les propriétés des matériaux utilisés. L'augmentation de la demande esthétique des patients va de pair avec la mise au premier plan des matériaux dits tout céramique. Les vitrocéramiques enrichies au disilicate de lithium sont parmi les plus utilisées, le protocole utilisé pour leur collage peut varier selon le praticien. Ce document s'appuie sur une analyse de la littérature puis d'un point de vue expérimental, l'étude de chacune des étapes de collage (mordançage acide, rinçage, silanisation, ...) d'une résine sans potentiel adhésif (G-CEM LinkForce®) sur une vitrocéramique IPS e.max Press® met en évidence des points clés du protocole à améliorer du point de vue du praticien (utilisation ou non d'ultrasons) et de la compréhension des mécanismes mis en jeu à chaque étape.

**Mots-clés :**

Vitrocéramique - Disilicate de lithium - Collage - Protocole - Caractérisation de surface

**Study of bonding between a lithium disilicate ceramic and a resin luting agent**

**Summary :**

Dental surgery evolution is guided by clinical needs and not by materials properties. Aesthetic demand of patients increases the use of ceramic materials. The more used glass ceramic are based on lithium disilicate. The bonding protocol may vary according to the dental surgeon. First, this document analyses the literature. The experimental part details each step for bonding (hydrofluoric acid etching, rinsing, silanization, ...) of a resin G-CEM LinkForce® on an IPS e.max Press® glass ceramic. This study highlights the key points to improve for the practicing dentist (use or not of ultrasound) and to understand the mechanisms involved during each step

**Key-words :**

Lithium disilicate - Bonding - Bonding procedure - hydrofluoric acid

Université de Bordeaux – Collège des Sciences de la Santé

UFR des Sciences Odontologiques

16 – 20 Cours de la Marne

33082 BORDEAUX CEDEX