



**HAL**  
open science

# Les zircons translucides : composition, structure, propriétés et applications

Axel Hollmann

► **To cite this version:**

Axel Hollmann. Les zircons translucides : composition, structure, propriétés et applications. Sciences du Vivant [q-bio]. 2021. dumas-03577307

**HAL Id: dumas-03577307**

**<https://dumas.ccsd.cnrs.fr/dumas-03577307v1>**

Submitted on 16 Feb 2022

**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.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

## **AVERTISSEMENT**

Cette thèse d'exercice est le fruit d'un travail approuvé par le jury de soutenance et réalisé dans le but d'obtenir le diplôme d'État de docteur en chirurgie dentaire. Ce document est mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

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

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

**UNIVERSITÉ DE PARIS**  
**FACULTÉ DE SANTÉ**  
**UFR D'ODONTOLOGIE - MONTROUGE**

**Année 2021**

**N° M016**

**THÈSE**  
**POUR LE DIPLÔME D'ÉTAT DE DOCTEUR EN CHIRURGIE DENTAIRE**  
Présentée et soutenue publiquement le : 23 mars 2021

Par

**Axel HOLLMANN**

**Les zircons translucides : composition, structure, propriétés et  
applications**

Dirigée par M. le Docteur Jean-Pierre Attal

JURY

Mme le Professeur Élisabeth Dursun

Président

M. le Docteur Jean-Pierre Attal

Assesseur

Mme le Docteur Céline Gaucher

Assesseur

Mme le Docteur Léa Bontemps

Assesseur

M. le Docteur Roddy Kheng

Invité





## Remerciements

---

**À Mme le Professeur Élisabeth Dursun ;** Docteur en Chirurgie dentaire ; Ancien Interne des Hôpitaux ; Docteur de l'Université Paris 13 ; Habilitée à Diriger des Recherches ; Professeur des Universités, UFR d'Odontologie - Montrouge ; Praticien Hospitalier, Assistance Publique-Hôpitaux de Paris.

Je vous remercie de nous partager votre entrain pour les différents aspects de notre profession et d'avoir su m'encourager dans la prise en charge des plus petits.

**À M. le Docteur Jean-Pierre Attal ;** Docteur en Chirurgie dentaire ; Docteur de l'Université Paris Descartes ; Habilité à Diriger des Recherches ; Maître de Conférences des Universités, UFR d'Odontologie - Montrouge ; Praticien Hospitalier, Assistance Publique-Hôpitaux de Paris ; Vice-Doyen de l'UFR d'Odontologie – Montrouge.

Pour sa bienveillance et l'intérêt qu'il sait porter à chaque personne ainsi que pour la qualité de son enseignement qui est une inspiration dans une pratique contemporaine.

**À Mme le Docteur Céline Gaucher ;** Docteur en Chirurgie dentaire ; Docteur de l'Université Paris Descartes ; Maître de Conférences des Universités, UFR d'Odontologie – Montrouge ; Praticien Hospitalier, Assistance Publique-Hôpitaux de Paris.

Pour votre écoute, votre gentillesse, votre dévotion, votre implication.

Vous avez su être à l'écoute de chacun, nous rassurer et nous accompagner pour notre épanouissement dans notre future profession.

**À Mme le Docteur Léa Bontemps ;** Docteur en Chirurgie dentaire ; Assistant Hospitalo-Universitaire, UFR d'Odontologie - Montrouge.

Je te remercie pour ton enseignement, la précision et la délicatesse de ta pratique est un réel bonheur à voir et me pousse à essayer de reproduire ce que j'ai pu apprendre de toi.

**Au Docteur Roddy Kheng ;** Docteur en Chirurgie dentaire.

Qui a su m'enseigner la patience et la passion de notre métier



# Résumé et indexation en français et anglais

---

## Résumé :

Depuis une vingtaine d'années est apparue pour les applications dentaires une nouvelle céramique : la zircone. Cette céramique polycristaline a connu un essor considérable car elle possédait des propriétés mécaniques remarquables qui lui permettaient d'être utilisées pour des applications autrefois dévolues au métal (Infrastructure de couronne céramo-céramique, bridge, pilier implantaire...etc). Une des limitations de ces premières générations de zircone concernait les propriétés optiques défavorables notamment en rapport avec un caractère réflecteur trop important. C'est pourquoi les industriels se sont attachés à améliorer les propriétés optiques de la zircone en la rendant plus translucide et donc plus adaptée aux constructions esthétiques. Cependant cette évolution s'est faite en modifiant la composition, la structure et les propriétés de la zircone. Cette thèse a pour but de décrire ces évolutions récentes de la zircone translucide afin d'en déduire les applications cliniques qui en découlent.

## Discipline ou spécialité :

Matériaux dentaires

## Mots clés français (fMeSH et Rameau) :

**fMeSH** : Matériaux biocompatibles ; Céramique -- composition chimique

**Rameau** : Odontostomatologie esthétique ; Zircone

## Forme ou Genre :

**fMeSH** : Dissertation universitaire

**Rameau** : Thèses et écrits académiques



**Abstract :**

In the last twenty years, a new ceramic has emerged for dental applications: zirconia. This polycrystalline ceramic has grown considerably thanks to its remarkable mechanical properties which enabled it to be used for applications that used to be intended for metal (infrastructure for all-ceramic crowns, bridges, implant abutments, etc.). One of the limitations of these first generations of zirconia had to do with unfavorable optical properties, notably due to an excessive reflective characteristic. Manufacturers have therefore endeavored to improve the optical properties of zirconia by making it more translucent and therefore more suitable for aesthetic constructions. However, this evolution altered the composition, structure and properties of zirconia. The aim of this thesis is to describe these recent developments in translucent zirconia in order to deduce the resulting clinical applications.

**Branches or specialty :**

Dental Materials

**English keywords (MeSH) :**

Biocompatible Materials ; Ceramics -- chemistry

**Publication type (MeSH) :**

Academic Dissertation



## Liste des abréviations

---

- $ZrSiO_4$  : silicate de zirconium
- $ZrO_2$  ou Zr : Zircon
- CFAO : Conception et formation assistée par ordinateur
- Y : Yttrium
- $Fe_2O_3$  : Oxyde de fer
- Ce : Cérium
- Mg : Magnésium
- Ln: Lanthane
- Al : Alumine
- T : Tétrahonal
- M : Monoclonal
- C : Cubique
- 3Y-TZP. Tertragonal Zirconia Polycrystal, Zircon Tetragonale partiellement stabilisée à 3% d'Yttrium
- 4Y-TZP. Tertragonal Zirconia Polycrystal, Zircon Tetragonale partiellement stabilisée à 4% d'Yttrium
- 5Y-CSZ : Cubic Stabilized Zirconia, Zircon cubique stabilisée à 5% d'yttrium
- LTD Low Temperatur Degradation dégradation en milieu hydrique à basse température
- UV Ultra-violet



# Table des matières

---

<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>3</b>
<b>1 : QU'EST CE QUE LA ZIRONCE</b> .....	<b>4</b>
1.1 DEFINITION.....	4
1.1.1 Utilisation et emploi .....	5
1.1.2 Les différentes formes cristallographiques.....	5
1.2 SYNTHÈSE ET PRODUCTION.....	8
1.2.1 Forme naturelle .....	8
1.2.2 Production mondiale .....	9
1.2.3 Fabrication des poudres .....	9
1.3 COMPACTAGE ET FRITTAGE .....	12
1.3.1 Principe.....	12
1.3.2 La compaction .....	12
1.3.3 Le frittage .....	13
1.4 FORME COMMERCIALE.....	14
1.4.1 Poudre .....	14
1.4.2 Les blocs.....	15
1.5 LES ADJUVANTS .....	18
1.5.1 Les colorants.....	19
1.5.2. Les stabilisants.....	20
<b>2 : LES PROPRIÉTÉS DE LA ZIRCONNE</b> .....	<b>22</b>
2.1 LES DIFFÉRENTES GÉNÉRATIONS DE ZIRCONES.....	22
2.1.1 L'influence de la concentration d'Yttrium.....	22
2.1.2 L'influence de l'alumine .....	24
2.2 PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES.....	24
2.2.1 Résistance à la compression .....	25
2.2.2 Résistance à la flexion .....	25
2.2.3 Ténacité .....	26
2.3 PROPRIÉTÉ BIOLOGIQUE .....	28
2.3.1 Dégradation en milieu hydrique à basse température (LTD).....	28
2.3.2 Biocompatibilité.....	29
2.4 PROPRIÉTÉS OPTIQUES .....	29
2.4.1 Passage de la lumière au travers d'une dent naturelle .....	30
2.4.2 Influence des différents paramètres de réalisation sur les propriétés optiques des zircons.....	32

<b>CONCLUSION.....</b>	<b>39</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>40</b>
<b>TABLE DES FIGURES.....</b>	<b>43</b>
<b>TABLE DES TABLEAUX.....</b>	<b>44</b>

## Introduction

---

Les restaurations dentaires ont connu une évolution majeure dans les années 1980, par l'apparition des zircons. Son indication initiale, était le remplacement des chapes métalliques.

Ce sont des céramiques très opaques, d'aspects blanchâtres, possédant des capacités mécaniques surpassant celles des autres céramiques. Son aspect opaque, inesthétique, devait être recouvert par une céramique esthétique, afin de permettre son usage comme restauration dentaire. L'engouement autour de ses restaurations, a donc poussé les industriels à améliorer les propriétés esthétiques des zircons, par une diminution de son opacité. Il existe de nos jours, différents types de zircons avec des translucidités améliorées permettant leur emploi en un seul bloc, sans avoir besoin de stratification par une céramique esthétique. Il s'agit de restauration zircon monolithique.

Ce type de restauration « zircon monolithique », est apparu récemment dans la classification commune des actes médicaux (CCAM), de la sécurité sociale, sous les codes HBLD350 et HBDL073, afin de différencier, respectivement, les zones antérieures et postérieures.

Cela a permis une meilleure prise en charge la CPAM (reste à charge zéro ou modéré), démocratisant ainsi son emploi.

Cette thèse fait le point sur les zircons en s'intéressant dans un premier temps, à la fabrication des restaurations zircons monolithiques, puis, à ses propriétés mécaniques et optiques selon les générations de zircons, dans un deuxième temps.

# 1 : Qu'est ce que la zircone

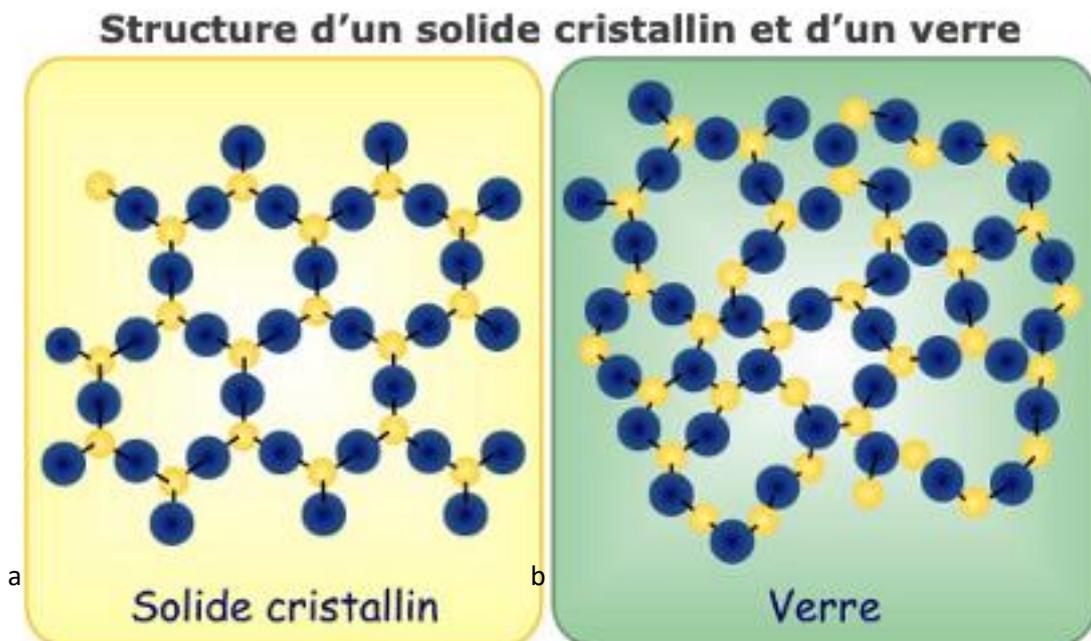
---

## 1.1 Définition

La zircone est une céramique polycristalline<sup>1</sup>.

Elle est constituée d'une forme répétée dans les trois plans de l'espace, à la différence d'un verre, qui est une structure amorphe (cf. figure 1).

Figure 1 : Structure d'un solide cristallin et d'un verre



Source : Sirtin, « le verre : solide ou liquide ? », 2009.

- (a) Représente la structure d'un cristal, organisé dans les trois plans de l'espace
- (b) Représente la structure d'un verre, structure amorphe sans organisation particulière

---

<sup>1</sup> Zhang et Lawn, « Novel zirconia materials in dentistry ».

### **1.1.1 Utilisation et emploi**

Les zircons ont été introduites dans le domaine médical depuis les années 80, pour leur grande résistance, ainsi que leurs propriétés biologiques (voir infra).

#### **1.1.1.1 Utilisation médicale**

Les zircons sont employées dans de nombreux domaines médicaux, principalement en orthopédie, en tant que prothèse de hanche et de genou<sup>2</sup>.

#### **1.1.1.2 Odontologie**

Les restaurations dentaires, comme les couronnes, étaient initialement réalisées en métal, et pouvaient être recouvertes de céramique lors de réalisations de restaurations esthétiques.

Le métal était utilisé pour ses propriétés mécaniques et biologiques compatibles avec le milieu bucco-dentaire.

Les industriels ont cherché un matériau plus esthétique, et encore plus biocompatible, tout en gardant d'excellentes propriétés mécaniques.

Les essais ont été un succès pour les zircons, d'aspect blanc, opaque, offrant des propriétés mécaniques intéressantes. Mais elles ne pouvaient, initialement, pas être employées pour des restaurations monolithiques esthétiques.

### **1.1.2 Les différentes formes cristallographiques**

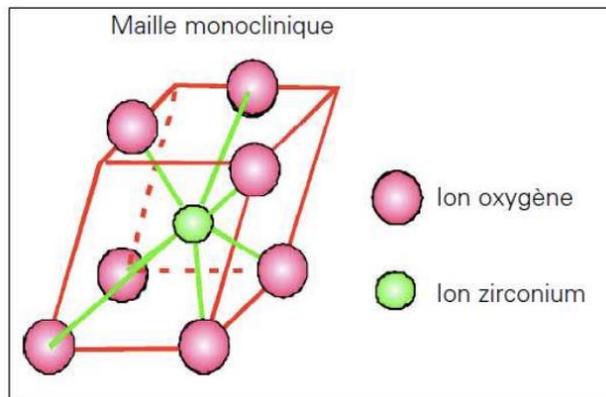
Les cristaux de zircons se présentent sous différentes formes en fonction de la température.

- A température ambiante jusqu'à 1170 °C, sa structure est organisée sous forme de mailles monocliniques (cf. figure 2).

---

<sup>2</sup> Gremillard et Chevalier, « Sub-surface assessment of hydrothermal ageing in zirconia-containing femoral heads for hip joint applications ».

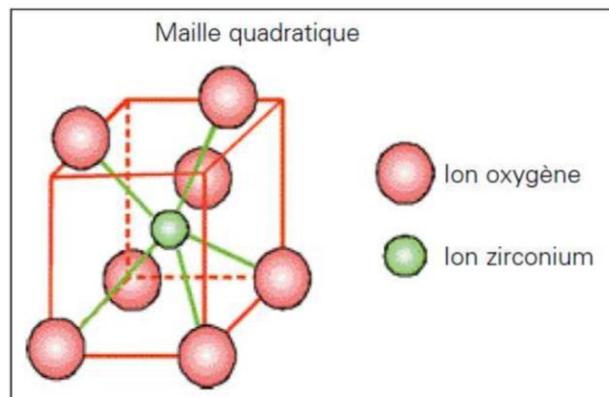
Figure 2 : Représentation de la forme monoclinique stable de la zirconite à une température inférieure à 1170 °C



Source : Mahiat, « la zirconite cette méconnue » 2006.

- De 1170 °C à 2370 °C sa structure se transforme en phase tétragonale (cf. figure 3).

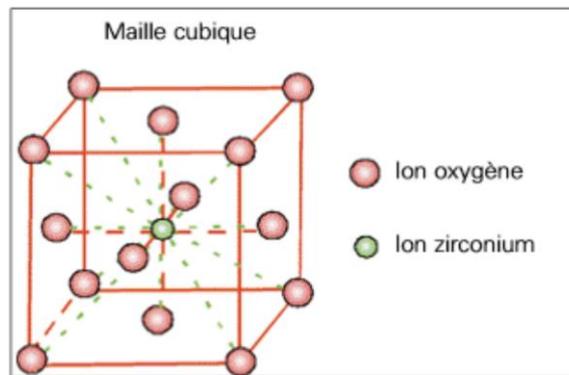
Figure 3 : Représentation de la forme tétragonale stabilisée par l'Yttrium



Source : Mahiat, « la zirconite cette méconnue » 2006.

- Au-dessus de 2370 °C la structure passe en phase cubique (cf. figure 4).

Figure 4 : Représentation d'une maille de zircone sous la forme cubique stabilisée par l'Yttrium

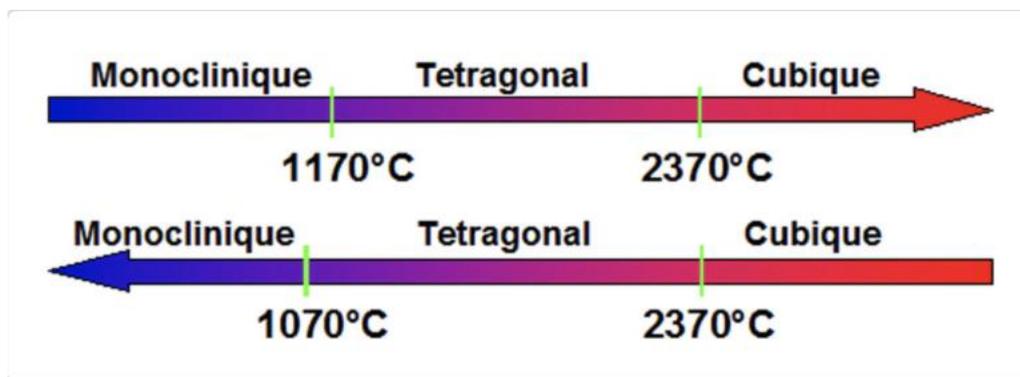


Source : Mahiat, « la zircone cette méconnue » 2006.

#### 1.1.2.1 Transformation de phase

Lors de son refroidissement, le phénomène s'inverse : de la phase cubique 1070 °C (cf figure 5).

Figure 5 : Différentes formes de zircones selon la température



Source : Piconi et Maccauro, « Zirconia as a ceramic biomaterial », 1997.

#### 1.1.2.2 Intérêt de la stabilisation

La forme monoclinique est la seule forme à être stable à température ambiante.

Cependant, elle n'a pas d'intérêt, sur les plans mécaniques et optiques.

L'utilisation d'un stabilisant est alors nécessaire afin de maintenir les formes tétraogonales et cubiques à température ambiante (voir supra).

## 1.2 Synthèse et production

La zircone est présente à l'état naturel, sous forme de baddeleyite, ou est produite à partir de Zircon. Quelle que soit la méthode à partir de laquelle elle est extraite, ce minéral va subir divers procédés de transformations, puis un passage au four, afin d'être compatible avec l'usage médical.

### 1.2.1 Forme naturelle

La zircone se rencontre à l'état naturel, sous forme de baddeleyite (figure 6), présente en faible quantité au sein de la croûte terrestre ne permettant pas son seul usage pour une production mondiale.

Figure 6 : Baddeleyite naturel



Source: Mindat.org et the Hudson institute of mineralogy,  
« Baddeleyite naturelle partiellement polie », 2021.

### 1.2.2 Production mondiale

Le processus de synthèse de la zircone<sup>3</sup> se fait majoritairement à partir de zircon (cf figure 7), qui est une roche présente en grande quantité à l'état naturel (0,02 % de la croûte terrestre, trois fois supérieur au cuivre<sup>4</sup>), correspondant au silicate de zirconium ( $ZrSiO_4$ ).

Figure 7 : Zircon à l'état naturel



Source : Mindat.org et the Hudson institute of mineralogy, « gemological information about Baddeleyite Zircon naturel poli », 2021.

### 1.2.3 Fabrication des poudres

Plusieurs processus chimiques permettent de transformer le zircon en poudre commercialisable, les plus utilisés sont les suivants :

- La chloration
- La décomposition thermique
- La décomposition par hydroxyde alcalin
- La fusion à la chaux
- La purification plasma

---

<sup>3</sup> da Silva et al., « Dental ceramics ».

<sup>4</sup> Kalashnikov et al., « Approach of automatic 3D geological mapping : the case of the Kovdor phosphorite-carbonatite complex, NW Russia ».

Des combinaisons de processus sont possibles ; la méthode la plus employée est la décomposition thermique associée à la chloration.

Les étapes permettant d'obtenir une poudre commercialisable sont les suivantes :

### 1.2.3.1 Synthèse d'oxychlorure de zircon à partir de zircon

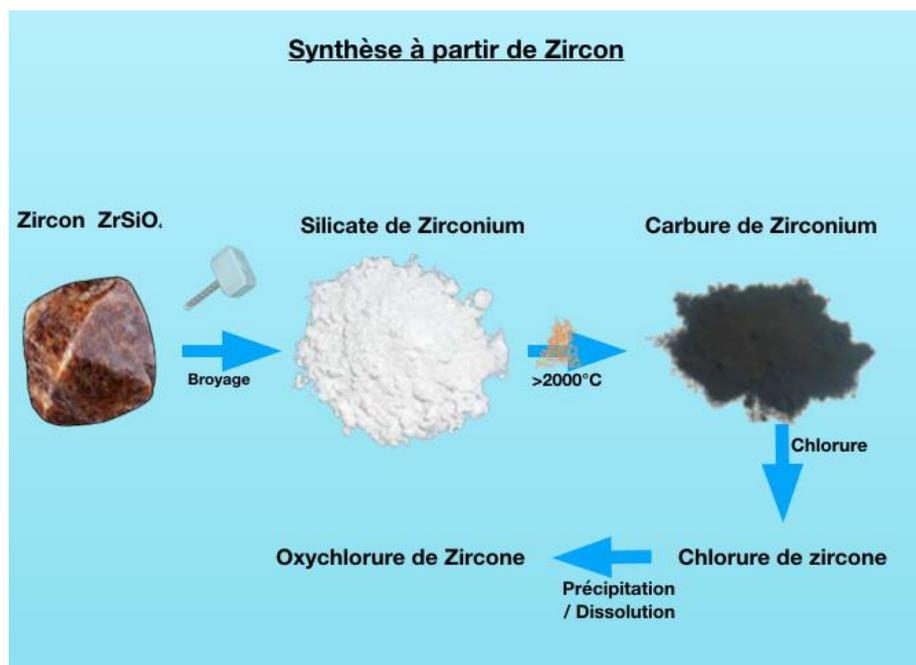
Ce processus débute par le broyage du zircon donnant une poudre de silicate de zirconium.

Cette dernière est chauffée à plus de 2000°C afin d'obtenir une poudre de carbure de zircon qui va être mélangée à une solution de chlorure.

Le précipitât d'oxychlorure de zircon, est récupéré, donnant la poudre de zircon (cf figure 8).

À cette étape, nous pouvons ajouter des adjuvants à la zircon : des colorants<sup>5,6,7</sup>, des stabilisants<sup>8</sup>,...

Figure 8 : Synthèse de l'oxychlorure de zircon.



Source : Auteur, 2021.

Le zircon est broyé afin d'obtenir une poudre de silicate de zirconium, puis chauffé à plus de 2000 °C, donnant une poudre de carbure de zirconium, à son tour mélangé à une solution de chlore. Le

<sup>5</sup> da Silva et al., « Dental ceramics ».

<sup>6</sup> Yuan, « Effect of zircon-based tricolor pigments on the color, microstructure, flexural strength and translucency of a novel dental lithium disilicate glass-ceramic ».

<sup>7</sup> Juntavee et Attashu, « Effect of sintering process on color parameters of nano-sized yttria partially stabilized tetragonal monolithic zirconia ».

<sup>8</sup> da Silva et al., « Dental ceramics ».

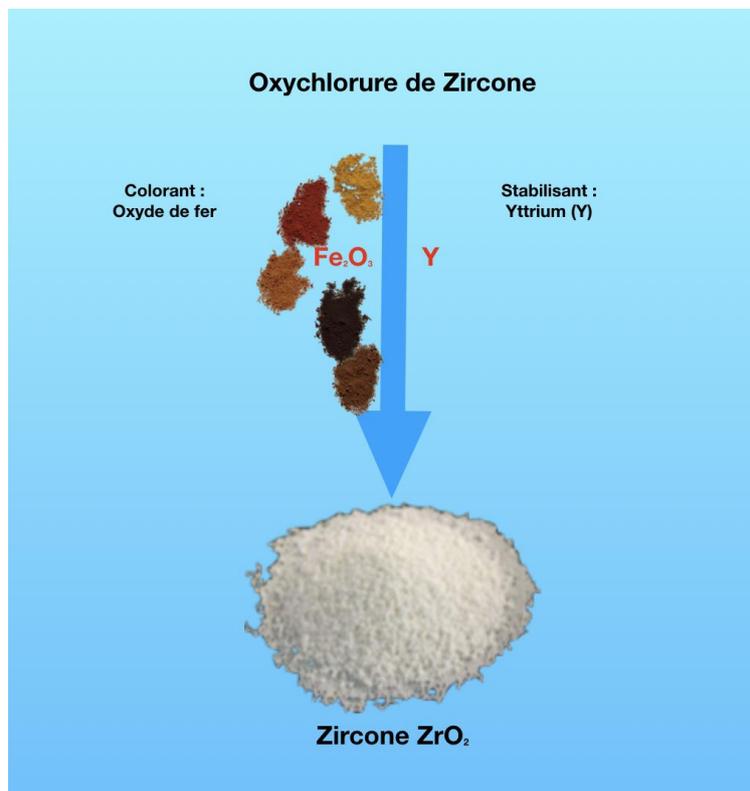
précipitât obtenu après dissolution est l'oxychlorure de zircon, qui est la base des poudres de zircon commercialisées.

### 1.2.3.2 Obtention d'une poudre commercialisable à partir d'oxychlorure de zircon

A ce stade, L'oxychlorure de zircon est une poudre blanchâtre, adjuventable, c'est-à-dire, pouvant accepter des stabilisants et des colorants (cf. figure 9).

L'adjuventation est une étape clé car elle détermine la concentration en stabilisant, ainsi que la teinte des poudres. La poudre de zircon ( $ZrO_2$ ) obtenue peut alors être commercialisée sous cette forme, ou être compactée afin d'être commercialisée sous forme de bloc.

Figure 9 : coloration et stabilisation d'oxychlorure de zircon



Source : Auteur, 2021.

L'oxychlorure de zircon est une poudre adjuventable, c'est-à-dire, à laquelle il est possible d'ajouter des colorants, afin d'obtenir une poudre teintée (ex : poudre de zircon teinte A2), c'est aussi à cette étape que le stabilisant est ajouté à une concentration déterminée.

## **1.3 Compactage et frittage**

Le compactage correspond aux étapes permettant l'obtention de blocs à partir d'une ou plusieurs poudres. Le frittage est le traitement thermique associé.

### **1.3.1 Principe**

Les blocs de zircone obtenus après compaction vont être usinés, c'est-à-dire, être fraisés suivant un schéma défini par un logiciel de CAO.

### **1.3.2 La compaction**

La compaction a pour objectif d'obtenir des blocs contenant le moins de défauts internes et externes possibles (porosités, lacunes, agglomération irrégulière interne). Ce procédé est utilisé dans de nombreux domaines comme la fonderie, la métallurgie, les prothèses médicales, ...

Les différentes méthodes :

#### **1.3.2.1 Compaction isostatique à chaud**

Correspond à l'action simultanée d'une forte compression (1000 à 2000 bars) à température élevée<sup>9</sup> sur une masse de poudre, afin d'obtenir un bloc.

#### **1.3.2.2 Compaction isostatique à chaud sous gaz**

Identique à la précédente, elle est associée à une mise sous pression gazeuse, d'argon le plus souvent.

#### **1.3.2.3 Le compactage vertical à sec par pressage statique uni-axial assisté par des ultrasons intenses sans cavitation**

Il correspond au même procédé de compaction que celui décrit précédemment, associé au préalable à la mise des poudres en milieu hydrique soumis aux ultrasons afin d'obtenir un agglomérat dense<sup>10</sup> (cf. figure 10).

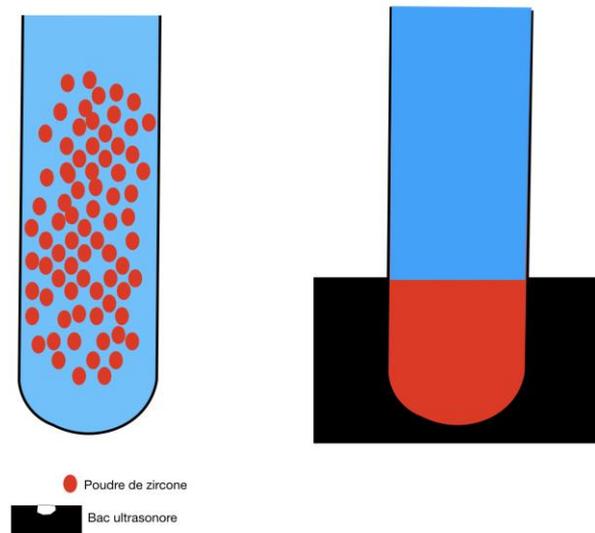
Cette méthode présente d'excellents résultats, cependant associés à des coûts plus importants.

---

<sup>9</sup> Scherrer, « Post-hot isostatic pressing ».

<sup>10</sup> Fu, « Ultrastrong translucent glass ceramic with nanocrystalline, biomimetic structure ».

Figure 10 : Représentation d'une compaction en milieu hydrique par effet ultrasonore de grains de zircon



Source : Auteur, 2021.

La poudre de zircon est placée en milieu hydrique représenté à gauche, puis placée dans un bac ultra sonore à droite.

Les ultrasons sont à l'origine de la compaction des grains entre eux par chasse des molécules d'eau qui les séparent.

L'eau est éliminée, les grains sont récupérés, subissant ensuite une compaction comme décrite précédemment.

### 1.3.3 Le frittage

Le frittage est un traitement thermique, consistant à chauffer une poudre sans la mener jusqu'à la fusion. Sous l'effet de la chaleur, les grains se soudent entre eux permettant la fabrication de l'objet souhaité (objet final, blocs commercialisables ...)

#### 1.3.3.1 Complet

Le frittage complet correspond en l'apport de chaleur, entre 1350°C et 1500°C<sup>11</sup> pendant une durée déterminée afin d'obtenir un bloc complètement compact, dit « dur ».

---

<sup>11</sup> Jiang et Liao, « Effects of sintering temperature and particle size on the translucency of zirconium dioxide dental ceramic ».

Ces blocs totalement frittés, vont être usinés à sec, selon la chaîne CFAO (Conception et Formation Assistée par Ordinateur) à l'aide de fraises spécifiques afin d'obtenir l'objet déterminé (inlay, couronne, chape, ...).

L'avantage principal est l'obtention du produit ne nécessitant qu'une cuisson finale courte après glaçage.

Les inconvénients de ces blocs extrêmement durs sont : le fort taux d'usure des fraises lors de l'usinage qui implique un changement de fraise régulier et donc une augmentation du coût de production, ainsi que la présence d'imperfections par micro-arrachage de grains de surfaces.

### 1.3.3.2 Partiel

Lors du frittage partiel, les temps de cuisson ainsi que les températures sont diminués.

Moins d'une heure de cuisson entre 800 et 900°C<sup>12</sup>, sont suffisants pour obtenir des blocs « tendres » à l'usinage facilitant l'entretien des fraises et évitant le micro-arrachement de certains grains à l'origine de défauts de surface.

La majorité des blocs de zircons commercialisés sont sous cette forme.

## 1.4 Forme commerciale

La zircone se présente sur le marché sous différentes formes, sous forme de poudre ou de bloc principalement ou de disque.

La zircone va subir un passage au four à l'origine d'une rétraction de 30% de son volume, cette notion est importante à avoir à l'esprit pour la suite et sera abordée une nouvelle fois ci-après.

### 1.4.1 Poudre

Les poudres obtenues, peuvent être utilisées selon deux méthodes pour l'obtention de prothèses dentaires, à savoir la stratification, ainsi que l'impression 3D.

---

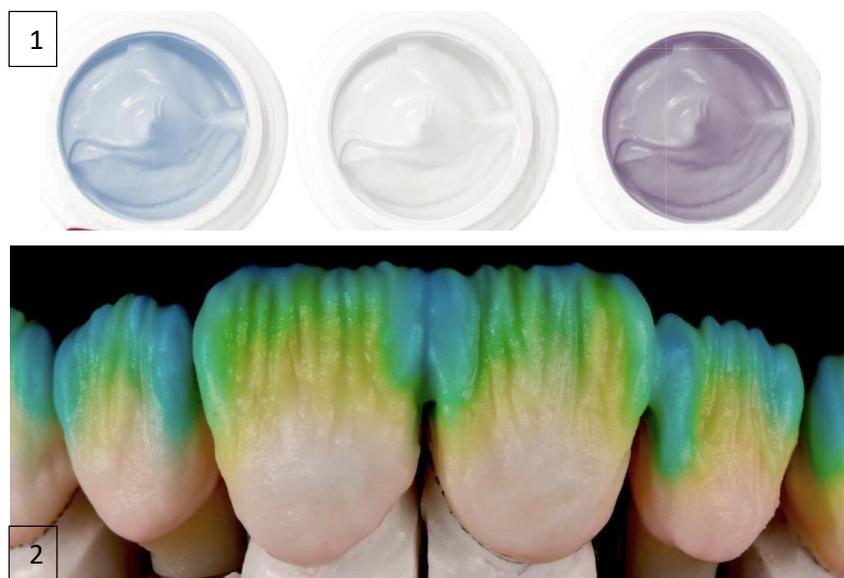
<sup>12</sup> Huang et Li, « [influence of compaction pressure and pre-sintering temperature on the machinability of zirconia ceramic] ».

#### 1.4.1.1 Pour la stratification

La stratification consiste en une application de couches successives d'un mélange de poudre de zircone associé à un diluant, afin d'obtenir une pâte manipulable au pinceau dans le but d'obtenir la forme souhaitée à teinte souhaitée désirée, (cf. figure 11).

Cette méthode artisanale n'est pas employée, car sujette à de nombreux facteurs d'échecs, en particulier la rétraction de 30 %<sup>13</sup> en volume difficilement prévisible sans outil informatique.

Figure 11 : Réalisation de restaurations céramiques antérieures par stratification céramique



Source : Pasquier, 2019.

1 : poudre mélangée à un liquide pouvant être appliquée à l'aide d'un pinceau afin d'obtenir la forme souhaitée,

2 : exemple de stratification antérieure

Nous observons différentes couleurs correspondantes aux poudres de différentes teintes, ces restaurations vont être passées au four afin d'obtenir les restaurations finales.

#### 1.4.2 Les blocs

La méthode soustractive à l'aide de blocs de zircone est la plus utilisée dans la production de restaurations dentaires zircons actuelles ;

---

<sup>13</sup> Abduo, Lyons, et Swain, « Fit of zirconia fixed partial denture : a systematic review ».

Les blocs sont sous formes partiellement frittées, afin de faciliter la manipulation.

Il en existe deux types :

#### 1.4.2.1 Bloc mono-teinte

Les blocs mono-teintés sont obtenus à partir de poudre d'une seule teinte, ils sont de moins en moins présents sur le marché au profit des blocs stratifiés.

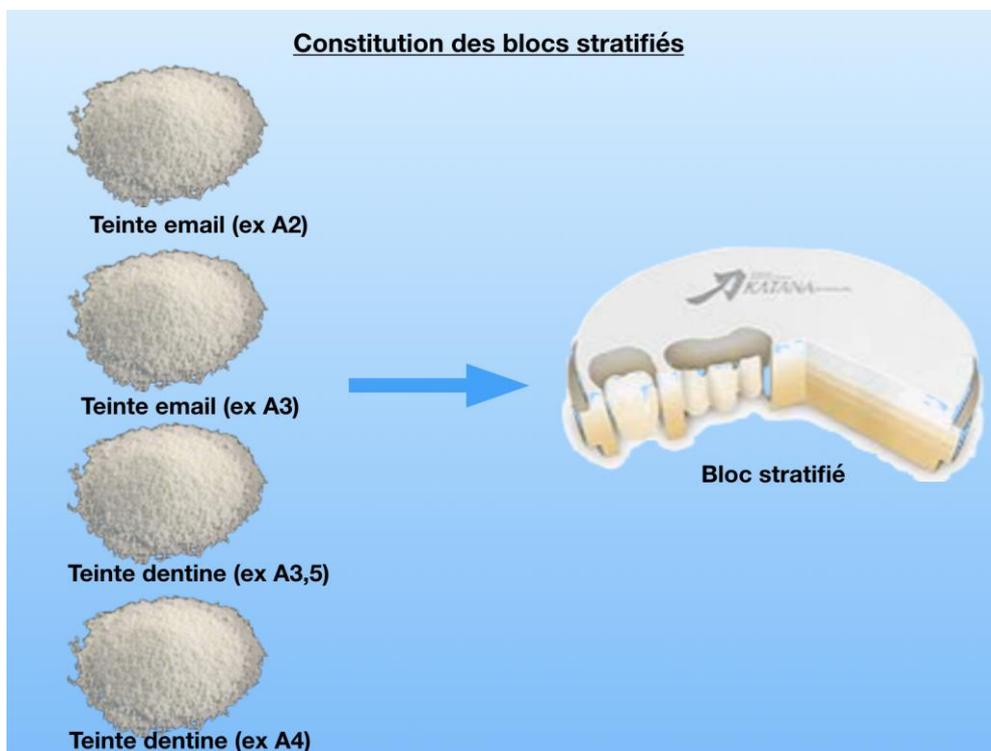
#### 1.4.2.2 Les blocs stratifiés

Les blocs stratifiés sont obtenus par superposition de poudres de différentes teintes, frittées partiellement, (cf. figure 12). Cela permet d'obtenir un dégradé sur la pièce réalisée mimétisant l'aspect naturel de la dent, (cf. figure 13).

La difficulté principale réside dans le placement de la modélisation au sein du bloc à l'étape de la conception assistée par ordinateur.

Un mauvais placement nuira au dégradé obtenu.

Figure 12 : Constitution d'un bloc de zircone stratifié



Source : Auteur, 2021.

Plusieurs poudres de teintes différentes sont superposées, d'une base saturée vers une partie externe moins saturée.

Ces poudres sont compactées (voir supra) afin d'obtenir un bloc stratifié pré-fritté.

Figure 13 : Galette de zircone stratifié



Source : Kuraray Noritake, « Katana zirconia™ », 2021.

L'image supérieure correspond à des blocs de zircone de différentes générations, Super Translucent à gauche et Ultra Translucent à droite, stratifiés jusqu'à la teinte A2.

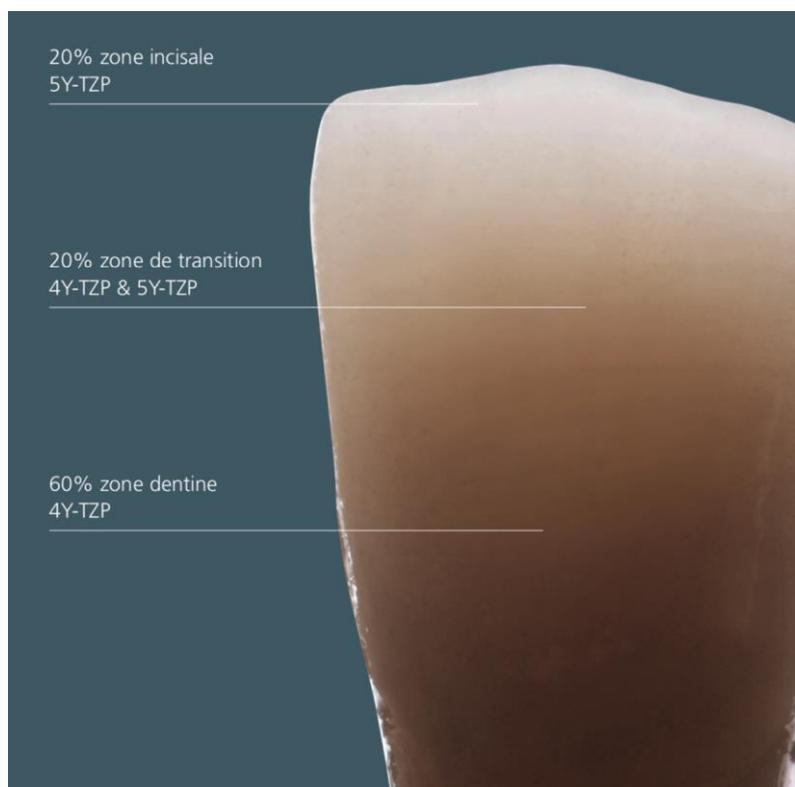
L'image inférieure correspond à un schéma représentant la répartition des différentes teintes au sein du bloc.

#### 1.4.2.3 Les blocs multi-poudres

Plus récemment, une forme de bloc pluristratifié a vu le jour, constitué de poudres de différentes générations.

Cela permet de coupler les effets mécaniques et optiques souhaités afin de mimétiser au mieux les propriétés optiques de la dent naturelle, (cf. figure 14).

Figure 14 : Couronne monolithique en zircone multi-poudre, IPS Emax ZirCaD Ivoclar



Source : Auteur d'après Ivoclar vivadent, « deux matériaux pour un degré de translucidité réaliste », 2019.

La restauration est réalisée dans un bloc de zircone constitué de poudre de différentes générations et de différentes teintes.

Les générations de zircone ont différentes translucidités permettant d'obtenir une différence de passage de la lumière (voir infra) au travers de la restauration afin d'imiter au mieux les caractères optiques de la dent naturelle.

Nous observons sur l'image un mélange de poudre de 2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> génération, différentes associations peuvent être réalisées afin d'obtenir le bloc souhaité, ex : 1<sup>re</sup> génération associée à la 3<sup>ème</sup> génération. Ce matériau permet d'élargir les indications des zircons aux restaurations plus esthétiques.

## 1.5 Les adjuvants

L'adjuvantage correspond en l'ajout de divers éléments afin d'améliorer le produit fini.

Pour obtenir son action optimale, la zircone a besoin de stabilisant ainsi que de colorant.

### 1.5.1 Les colorants

La coloration permet d'obtenir des poudres de différentes teintes.

Les métaux de transition et les terres rares sont les colorants les plus utilisés<sup>14</sup>.

Les recherches sur le contrôle de la couleur de la zircone afin de correspondre à la couleur des dents naturelles ont principalement porté sur les effets de l'oxyde de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )<sup>15</sup>.

A différentes concentrations elles permettent d'obtenir une gamme chromatique aux poudres (cf. figure 15).

Figure 15 : Autre proposition de titre : Poudre d'oxyde de fer naturel



Source : Gao, Zhang, et Gao, « Mechanical property of tooth-like yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystal by adding rare earth oxide »,2012.

L'oxyde de fer existe à l'état naturel sous forme de roches de différentes couleurs selon sa concentration.

---

<sup>14</sup> Gao et Zhang, « [mechanical property of tooth-like yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystal by adding rare earth oxide] ».

<sup>15</sup> Gao et Zhang.

## 1.5.2. Les stabilisants

### 1.5.2.1. Les différents stabilisants

De nombreux stabilisants ont été testés dans le but de stabiliser la zircone à température ambiante, comme le : Cérium (Ce), Magnésium (Mg), Yttrium (Y) ou bien le Lanthane (La).

Le dopant de choix est l'Yttrium<sup>16</sup>, ce dernier a montré une meilleure stabilité dans le temps et des valeurs de résistances supérieures aux autres dopants.

### 1.5.2.2. Les alumines

L'alumine est un cristal utilisé au début des années 2000, au même titre que la zircone afin d'obtenir une céramique, blanche, résistante par les mêmes procédés que ceux décrits pour les zircons.

De nombreuses études ont été réalisées afin de comparer les premières générations de zircons (3Y-TZP) aux céramiques alumineuses<sup>17,18</sup>, (cf. figure 16). Les études ont principalement porté sur : les résistances mécaniques, la translucidité ainsi que la densité des blocs obtenus.

Les résultats sont en faveur des zircons avec des valeurs mécaniques bien supérieures.

Les résultats de translucidités sont insatisfaisants pour les 2 types de céramiques réduisant leurs indications aux secteurs postérieurs ainsi qu'aux infrastructures. Enfin, une densité plus importante a été démontrée pour l'alumine lors d'une compaction sans pression<sup>19</sup>.

---

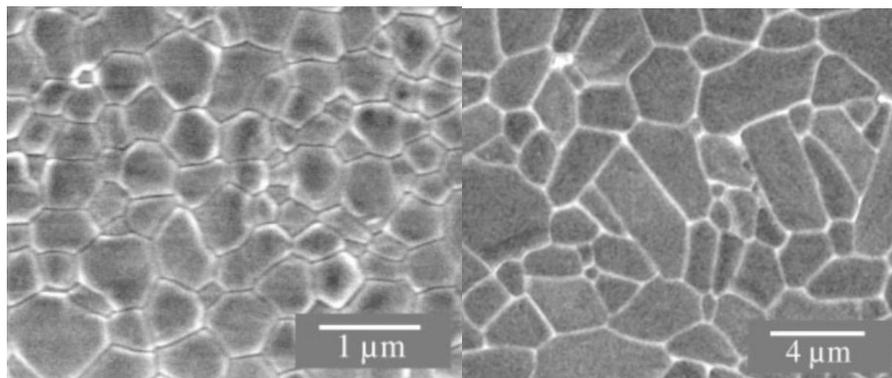
<sup>16</sup> Arya et Weber, *Biomaterials, zirconia*.

<sup>17</sup> Roy, Noel, et Whighteside, « Phase transformation and roughening in artificially aged and retrieved zirconia-toughened alumina femoral heads ».

<sup>18</sup> Ponnillavan et al., « Structural and bio-mineralization features of alumina zirconia composite influenced by the combined Ca<sup>2+</sup> and PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> additions ».

<sup>19</sup> Zhang et Lawn, « Effect of sandblasting on the long-term performance of dental ceramics ».

Figure 16 : Vue au microscope électronique de la zircone 3Y-TZP à gauche et de l'alumine à droite



Source : Zhang et al. « Effect of sandblasting on the long-term performance of dental ceramics », 2004.

Observation de céramiques : zircone 3Y-TZP à gauche et d'alumine à droite.

Les cristaux de zircons sont plus petits et plus homogènes.

Les cristaux de céramique alumineuse inhomogène comprenant grands et petits cristaux.

## 2 : Les propriétés de la zircone

### 2.1 Les différentes générations de zircones

Il existe différentes générations de zircones se distinguant par une concentration d'Yttrium allant de 3 % à 8 % en volume<sup>20</sup>.

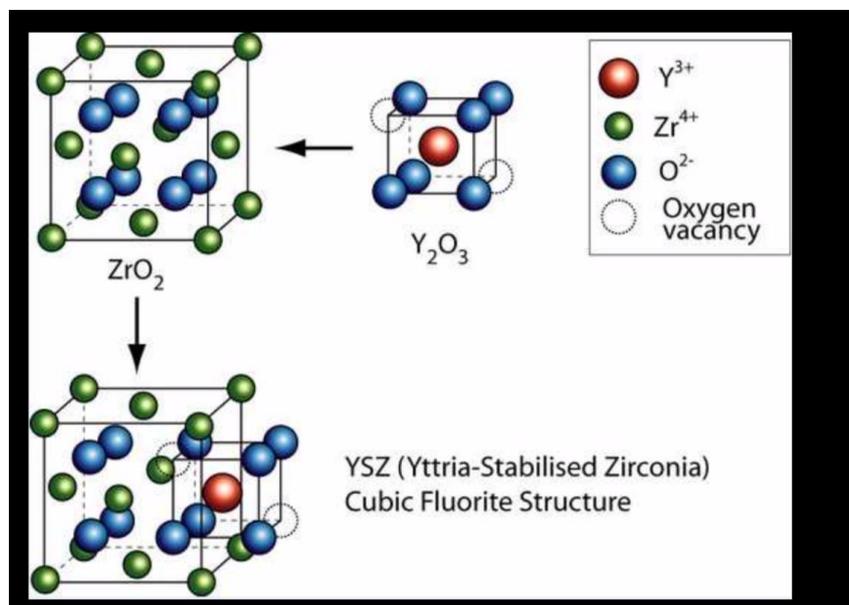
Ces générations ont été développées dans le but d'améliorer les propriétés optiques et sont successivement concentrées à 3 % (3Y- Tetragonal Zirconia Polycrystal) pour les premières générations, 4 % (4Y-TZP) pour les secondes et 5 % (5Y-Cubic Stabilized Zirconia) pour les plus récentes.

#### 2.1.1 L'influence de la concentration d'Yttrium

##### 2.1.1.1 Mécanisme

Lors de la stabilisation : le cation zircone ( $Zr^{4+}$ ) incorpore le cation Yttrium ( $Y^{3+}$ ) à l'origine d'une lacune d'oxygène au sein de l'élément obtenue (cf. figure 17).

Figure 17 : Stabilisation de la zircone par ajout d'Yttrium



Source : University of Cambridge, Dissemination of IT for the Promotion of materials science (DoITPoMS), 2016.

<sup>20</sup> Raza, « Oxygen vacancy stabilized zirconia (OVSZ); synthesis and properties ».

L'incorporation d'Yttrium  $Y^{3+}$ , en rouge, au sein de la zircone, en vert, induit la formation d'une lacune d'oxygène, pointillé, au sein du produit. En fonction de la concentration d'Yttrium il est possible de stabiliser la forme tétragonale et cubique. La forme tétragonale est métastable, pouvant retourner sous forme monoclonale sous l'effet de stimuli.

Cette lacune d'oxygène rend, à condition atmosphérique ambiante :

- La forme tétragonale partiellement stable,
- La forme cubique stable.

Cette forme partiellement stable implique toutefois un retour possible à la forme monoclonale sous l'influence de stimuli (thermique, chimique, mécanique, ...).

#### 2.1.1.2 Conséquence sur la zircone.

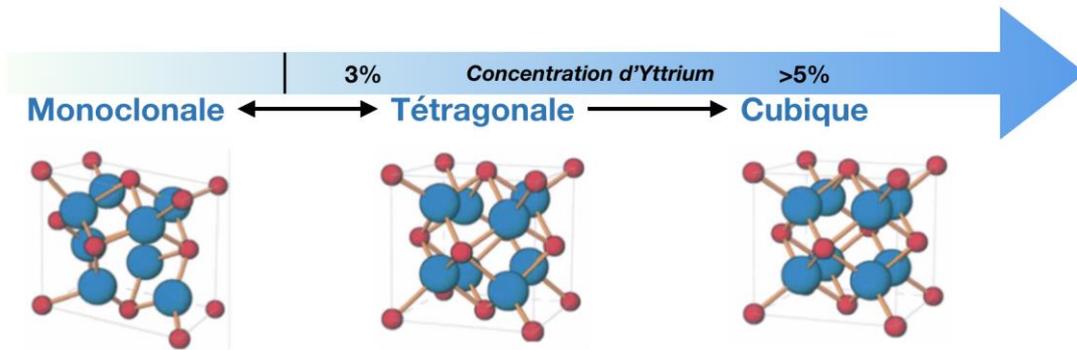
L'ajout d'Yttrium permet d'obtenir à <sup>21</sup> (cf. figure 18) :

- 3 % en mol, soit 5 % en masse d'Yttrium, une zircone contenant une majorité de phases tétragonales associées à des phases monocliniques et peu de phases cubiques (< 15 %, en volume),
- 4 %, en mol, soit 6,9 % en masse d'Yttrium, une zircone contenant une majorité de phases tétragonales associées à des phases cubiques (25 %) et monocliniques,
- > 5 %, en mol, soit 9,3 % en masse d'Yttrium, une zircone contenant une majorité de phases cubiques, (> 50 %, selon la concentration) associée à des phases tétragonales.

---

<sup>21</sup> Zhang et Lawn, « Novel zirconia materials in dentistry ».

Figure 18 : Influence de la concentration d'Yttrium sur la forme cristallographique de la zircone à température ambiante et à pression atmosphérique



Source : Auteur, d'après les données de Brog « Polymorphism, what it is and how to identify it : a systematic review », 2013.

Initialement sous forme monoclinique à température ambiante ; la stabilisation par l'Yttrium permet de stabiliser partiellement une partie des cristaux sous forme tétragonale associée à des phases monocliniques ; plus la concentration d'Yttrium augmente, plus les cristaux sont présents sous forme cubique associées aux formes tétragonales. La concentration de la forme monoclonale diminue à mesure que la concentration d'Yttrium augmente.

### 2.1.2 L'influence de l'alumine

Il a été démontré que l'ajout d'alumine, en moyenne, à 0,25 % en masse du volume total, permet d'améliorer la densité relative des blocs, ainsi que de diminuer le phénomène de dégradation à basse température<sup>22</sup> de la zircone (voir infra). Cependant, l'ajout de cristaux, ayant un indice de réfraction différent de celui de la zircone contrarie la diffusion de la lumière, diminuant ses propriétés optiques (voir supra). Les concentrations rencontrées dans les zircons les plus récentes sont inférieures ou égales à 0,05 % en volume.

## 2.2 Propriétés mécaniques

La zircone est réputée pour être la céramique la plus résistante.

Selon les générations, des différences s'observent.

Les capacités mécaniques regroupent plusieurs aspects, les principaux sont :

<sup>22</sup> Lucas et Lawson, « Effect of grain size on the monoclinic transformation, hardness, roughness, and modulus of aged partially stabilized zirconia ».

- La résistance à la compression : lors des mouvements axiaux,
- La résistance en flexion : lors des mouvements de translations,
- La ténacité : résistance interne à la propagation d'une fissure.

### 2.2.1 Résistance à la compression

Lors de la mastication, les dents sont soumises à une force verticale pouvant dépasser 500N<sup>23</sup>, les restaurations céramiques doivent donc pouvoir résister à ces forces durant plusieurs années.

La résistance à la compression est peu variable selon les générations et est de l'ordre de 2GPa. De nos jours, quasiment toutes les céramiques ont un comportement favorable face aux compressions.

### 2.2.2 Résistance à la flexion

C'est la caractéristique centrale dans le choix des restaurations céramiques, en particulier pour les restaurations de plusieurs éléments fixés.

Selon les générations de zircons, des différences s'observent :

La première génération, 3Y, est la plus résistante, présentant en moyenne une résistance à la flexion de l'ordre de 1300 MPa.

La deuxième génération, 4Y, présente en moyenne une résistance à la flexion de l'ordre de 700 MPa.

Les générations plus récentes,  $\geq 5Y$ , présentent en moyenne une résistance à la flexion de l'ordre de 500 à 350 MPa, selon la concentration en Yttrium.

Ces valeurs sont reprises dans le tableau 1.

Tableau 1 : Résistance à la flexion moyenne selon la génération de zircone

Génération de zircone	3Y	4Y	$\geq 5Y$
Résistance à la flexion	1300 MPa	700 MPa	500-350 MPa

Source : Zhang et Lawn « Novel zirconia materials in dentistry », 2018.

Selon les études, les valeurs varient en fonctions des épaisseurs observées.

<sup>23</sup> Zhang et Lawn, « Novel zirconia materials in dentistry ».

Ce tableau regroupe les valeurs obtenues pour des échantillons de  $1\text{ mm} \pm 0,5\text{ mm}$ .

L'influence de la résistance en fonction de l'épaisseur est à prendre en compte en particulier dans la réalisation de restaurations plurales, comme les bridges, dont les connexions inter-éléments doivent respecter des épaisseurs compatibles avec la portée du bridge.

### 2.2.3 Ténacité

La ténacité correspond à la capacité d'un matériau à résister à la propagation d'une fissure.

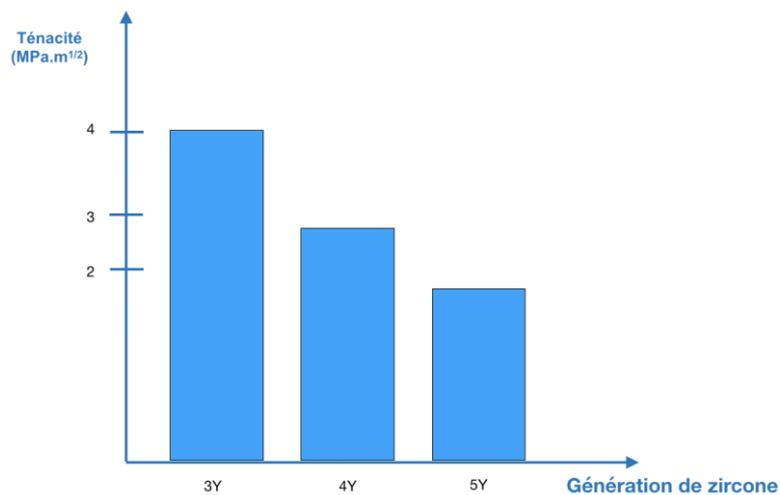
Les formes cristallographiques de zircons réagissent différemment face à ce phénomène.

Il a été démontré que la forme tétragonale peut revenir vers une forme monoclinique, plus volumineuse participant favorablement à l'augmentation des valeurs de ténacité. Ce phénomène appelé « cicatrisation de la zircone » est détaillé ci-après.

La figure 24 présente les valeurs de ténacités des zircons en fonctions de leur génération.

La forme 3Y possède la meilleure valeur de ténacité (cf. figure 19).

Figure 19 : Influence de la concentration d'Yttrium sur la ténacité de la zircone



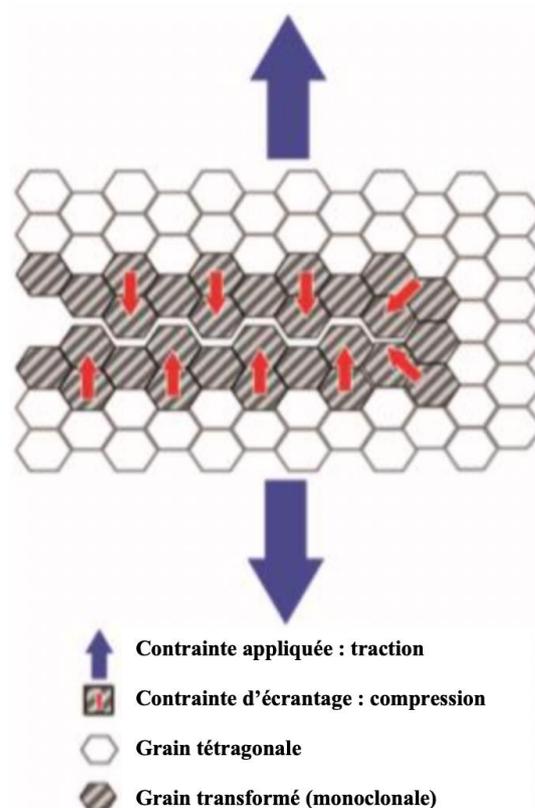
Source : Auteur, d'après Tong et al, « Characterization of three commercial Y-TZP ceramics produced for their high translucency, high strength, high surface area.» 2016.

La ténacité de la zircone est en rapport avec sa concentration en phase tétragonale, plus elle en est chargée, plus sa ténacité est importante.

### 2.2.3.1 Cicatrisation de la zircone

La phase tétragonale est une forme métastable, c'est-à-dire qu'elle a la capacité de repasser vers la forme monoclinique (t->m), plus volumineuse. Au contact d'une fissure, les grains sous forme tétragonale subissent, de proche en proche, une transformation de phase vers la forme monoclinique. Cette augmentation de volume localisée est à l'origine du comblement de la fissure. Cette « cicatrisation » de la zircone est propre à ce matériau<sup>24</sup>, (cf. figure 20).

Figure 20 : Mécanisme de transformation de phase lors de la présence d'une fêlure au sein de la zircone 3Y



Source : Ducheyne, *Comprehensive Biomaterials II. Volume 1 : Metallic, ceramic and polymeric biomaterials*, 2017.

Face à la présence d'une fissure au sein de la zircone, les grains tétragonales en contact, en gris, subissent une transformation vers la phase monoclonale, plus volumineuse. Cette transformation est à l'origine de la « cicatrisation », flèche rouge, de la zircone.

<sup>24</sup> Chevalier, « What future for zirconia as a biomaterial ? »

Ce phénomène est donc majoritairement présent pour les formes 3Y et quasiment absent pour les formes 5Y.

## 2.3 Propriété biologique

La zircone présente des propriétés uniques lors de sa mise en condition hydrique à 37 °C.

Associé à une inertie rendant son utilisation idéale lors de forte proximité parodontale.

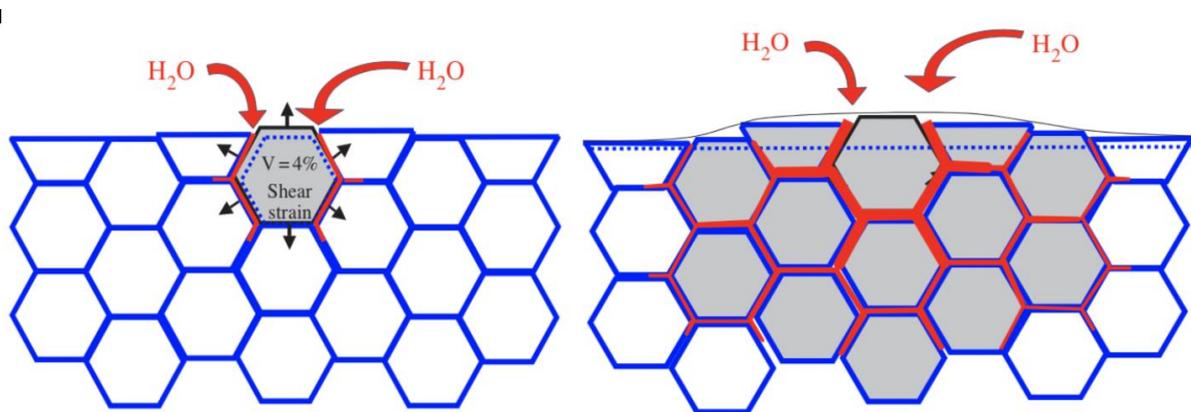
### 2.3.1 Dégradation en milieu hydrique à basse température (LTD)

A basse température (37 °C) en milieu hydrique, un phénomène caractéristique de la zircone est observé : les grains tétraonaux passent sous forme monoclinique<sup>25</sup>.

Ce phénomène est inhomogène et est observé lors d'une longue exposition.

Cette augmentation volumique ponctuelle des cristaux provoque un espacement entre les grains remplissant leurs jonctions d'eau. Ainsi, le passage de liquide dans ces espaces propage ce phénomène dans des couches plus profonde de proche en proches (cf. figure 21).

Figure 21 : Dégradation en milieu hydrique à basse température de la zircone tétraonale



Source : Ducheyne, *Comprehensive Biomaterials II. Volume 1 : Metallic, ceramic and polymeric biomaterials*, 2017.

Lors d'une exposition prolongée en milieu hydrique à basse température (37 °C) la zircone tétraonale passe vers sa forme stable monoclinique plus volumineuse, représentée en gris à gauche. Cette augmentation locale est à l'origine d'un espacement inter grain favorisant le passage d'eau propageant, proche en proche ce phénomène, image de droite.

<sup>25</sup> Zhang et Lawn, « Novel zirconia materials in dentistry ».

Ce phénomène est quasiment absent pour les zircons de nouvelles générations, du aux faibles quantités de formes tétraogonales.

### 2.3.1.1 Le glaçage

Afin d'améliorer son aspect esthétique, le céramiste applique une fine couche de glazure sur la céramique dépolie qui durcira après passage au four.

Cette application crée une interface entre le milieu extérieur et la zircone.

De nombreuses études se sont intéressées à l'impact du glaçage sur le ralentissement du phénomène de LTD<sup>26</sup>, concluant que malgré un aspect esthétique augmenté, la présence de micro-écaillage ne permet pas la protection complète face à l'eau et le phénomène de LTD se produit par micro-infiltration entre et sous la glazure.

### 2.3.2 Biocompatibilité

La biocompatibilité est la capacité d'un matériau à ne pas dégrader le milieu biologique dans lequel il est utilisé, c'est-à-dire qu'il ne sera pas à l'origine de réactions inflammatoire, allergique, toxique, mutagène<sup>27</sup>. La biocompatibilité a été démontrée pour la zircone<sup>28</sup> qui est une céramique inerte<sup>29,30,31,32</sup>.

## 2.4 Propriétés optiques

Victime de son opacité la zircone, initialement employée comme matériau de remplacement du métal, ne présente que peu de propriétés optiques compatibles avec l'usage en restaurations esthétiques.

Pour pallier ce manque, les industriels ont mis au point différentes générations de zircons afin d'optimiser ses propriétés.

Les propriétés optiques de la zircone dépendent de :

- La tailles des grains (fonction du type de cuisson : temps et température, ainsi que la taille de la poudre)

---

<sup>26</sup> Nam et Park, « Changes in the flexural strength of translucent zirconia due to glazing and low-temperature degradation ».

<sup>27</sup> Bavbek, « Radioactive potential of zirconium-dioxide used for dental applications ».

<sup>28</sup> Vagkopoulou, « Zirconia in dentistry ».

<sup>29</sup> Manicone et Raffaelli, « An overview of zirconia ceramics ».

<sup>30</sup> Depprich et Ommerborn, « Behavior of osteoblastic cells cultured on titanium and structured zirconia surfaces ».

<sup>31</sup> Ichikawa et al., « Tissue compatibility and stability of a new zirconia ceramic in vivo ».

<sup>32</sup> Kurtz et Kocagöz, « Advances in zirconia toughened alumina biomaterials for total joint replacement ».

- La tailles des pores résiduels
- La présence de défauts
- La concentration d'yttrium

### 2.4.1 Passage de la lumière au travers d'une dent naturelle

La dent naturelle est constituée d'une pulpe, partie interne lui donnant vie, englobée de dentine puis de cément au niveau radiculaire, ou d'émail au niveau coronaire.

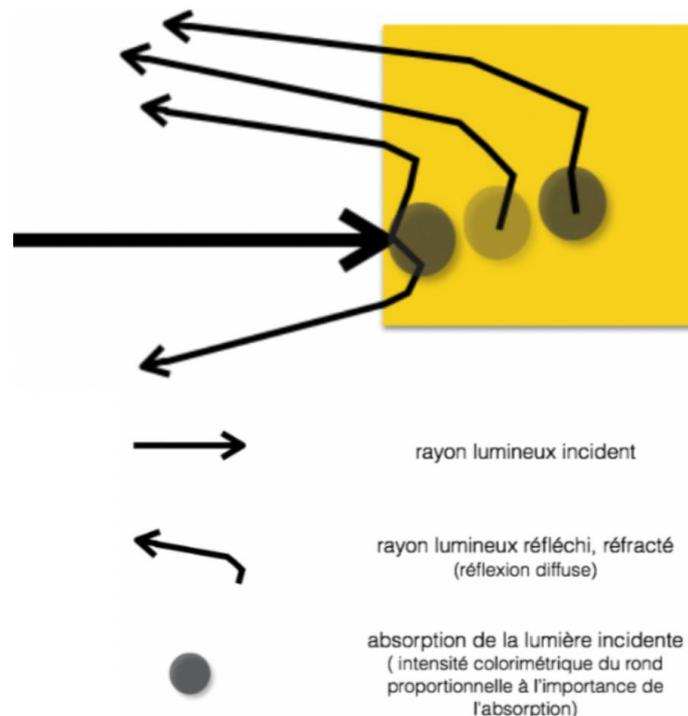
L'objectif des restaurations céramiques est de mimer la couronne naturelle en se rapprochant au maximum de ses propriétés optiques.

#### 2.4.1.1 Passage de la lumière

Lors de son passage au sein de la dent, la lumière rencontre différents milieux plus ou moins opaques, à l'origine de diffusion et de réfraction.

L'opacité correspond à la capacité d'un corps à absorber et réfracter l'ensemble des rayons incidents (cf. figure 22).

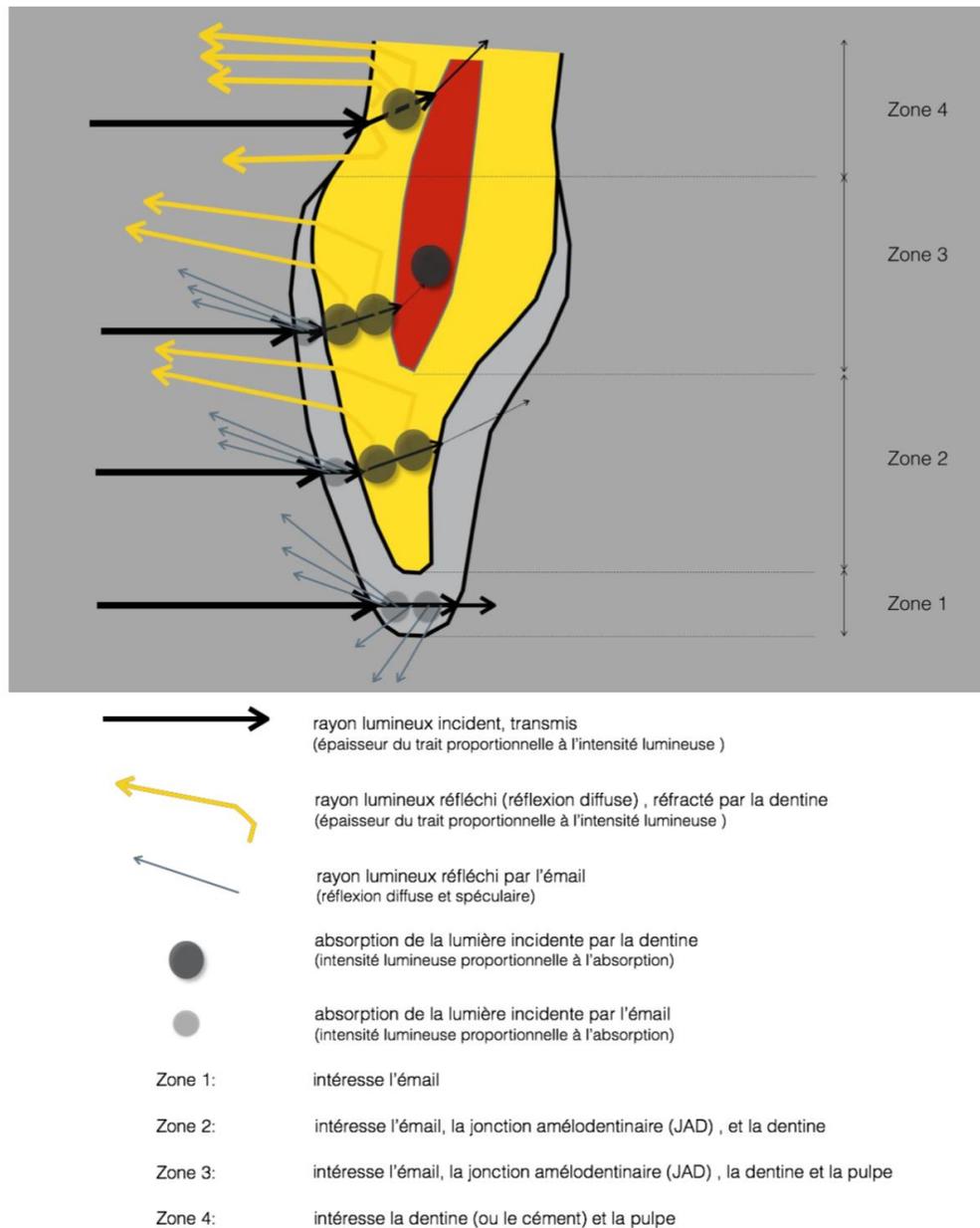
Figure 22 : Propriété optique d'un corps opaque



Source : Gabet, « Connaître les mécanismes de l'éclaircissement dentaire externe pour comprendre et traiter les cas difficiles », 2018.

Le passage de la lumière au sein d'une dent naturelle débute par l'émail, milieu translucide<sup>33,34</sup>, traverse la dentine, milieu plus opaque et finit par la pulpe (cf. figure 23).

Figure 23 : Interaction entre la lumière et la dent naturelle



Source : Gabet, « Connaître les mécanismes de l'éclaircissement dentaire externe pour comprendre et traiter les cas difficiles », 2018.

<sup>33</sup> Joiner, « Tooth colour ».

<sup>34</sup> Bazos et Magne, « Bio-emulation ».

La lumière arrive sur l'émail translucide, qui transmet la majorité de celle-ci au corps sous-jacent (jonction amélo-dentinaire et dentine), en absorbe une faible partie, puis la réfléchit. La dentine, plus opaque, absorbe, puis réfléchit la lumière qu'elle a reçue. La réflexion lumineuse provient donc essentiellement du corps opaque.

La couleur d'une dent naturelle est majoritairement déterminée par la dentine.

La dentine possède aussi une propriété de fluorescence, lorsqu'elle est soumise à un rayon UV non visible, elle le réémet à une longueur d'onde supérieure visible, correspondant au spectre du bleu<sup>35 36</sup>. Il est donc facile de comprendre la difficulté de mimer une dent à partir d'une céramique.

## **2.4.2 Influence des différents paramètres de réalisation sur les propriétés optiques des zircons**

Comme il a été vu précédemment, les restaurations zircons sont obtenues par une chaîne CFAO.

Les différentes étapes de cette chaîne passent par la conception assistée par ordinateur, suivi de l'usinage à partir d'un bloc de zircon partiellement fritté.

Une fois la pièce obtenue, elle sera passée au four une première fois puis dépolie, glacée et repassée au four afin d'obtenir la restauration qui sera délivrée au dentiste.

Différents facteurs rentrent en jeu dans leurs propriétés optiques, à savoir :

- La concentration d'Yttrium
- La tailles des poudres
- La concentration en alumine
- Le choix de méthode de compaction
- La température et le temps de cuisson
- La taille des jonctions inter-grains
- L'influence du dépolissage et du maquillage
- Le vieillissement de la zircon

### **2.4.2.1 La concentration d'Yttrium**

Les phases présentes au sein des zircons 3Y sont majoritairement tétraogonales. Celles-ci sont intéressantes sur le plan mécanique mais peu sur le plan optique contrairement aux phases cubiques présentant un fort potentiel optique mais peu d'intérêt mécanique.

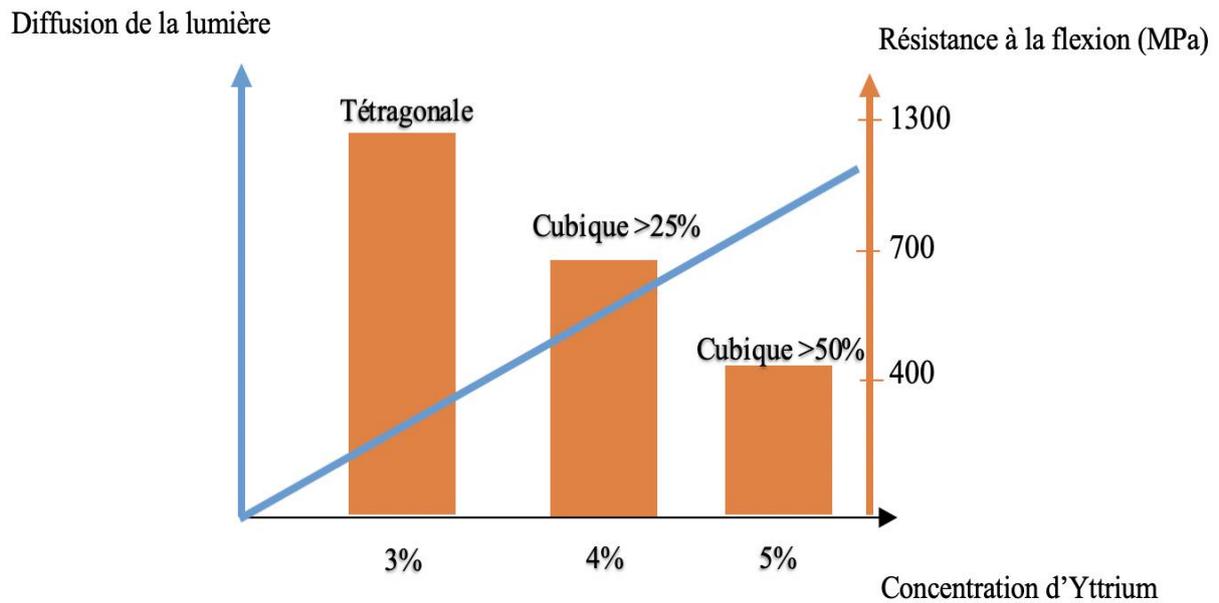
---

<sup>35</sup> Fondriest, « Shade matching in restorative dentistry ».

<sup>36</sup> Sikri, « Color : implication in dentistry ».

Cela est dû à la forme tridimensionnelle tétragonale absorbant la lumière incidente de manière plus importante. La 1<sup>er</sup> génération 3Y est plus opaque que la deuxième génération, 4Y, elle-même plus opaque que les troisième génération 5Y, (cf. figure 24).

Figure 24 : Influence de la concentration d'Yttrium sur la diffusion de la lumière et la résistance en flexion des zircons



Source : Auteur, d'après les valeurs de Tong et al, « Computable translucency as a function of thickness in a multi-layered zirconia » 2016 et Pereira et al « Lithium Disilicate Glass-Ceramic vs Translucent Zirconia Polycrystal Bonded to distinct substrates » 2019

La concentration d'Yttrium influe sur les formes cristallographiques.

La 1<sup>er</sup> génération 3Y, majoritairement tétragonale présente meilleure résistance à la flexion (1300 MPa) associée aux plus mauvaises valeurs de translucidité.

La 2<sup>e</sup> génération présente des valeurs intermédiaires.

La 3<sup>e</sup> génération 5Y, présente une majorité de phases cubiques associées aux meilleures valeurs de diffusions de la lumière et aux plus faibles valeurs de résistances à la flexion (450 MPa)

#### 2.4.2.2 La taille des poudres

Le champ du visible est compris entre 400 et 750 nm.

Ainsi une taille de grain comprise dans ce champ favorise l'absorption et la diffraction de la lumière au sein du matériau. Les premières générations de zircons étaient obtenues à partir de micro-poudre<sup>37</sup> aux alentours de 0,4 µm (400 nm) appartenant à ce domaine. De nos jours les poudres utilisées, sont des nano-poudres<sup>38</sup>, inférieures à 50 nm. Ces nano-poudres, favorisent le passage de la lumière. Cependant l'augmentation du nombre de grains est associée à une augmentation des jonctions inter-prismatiques qui sont à l'origine d'une augmentation de la diffraction au sein du matériau.

Un compromis idéal serait d'avoir des poudres bien supérieures à 750 nm afin de laisser passer la lumière sans interface de contact supplémentaire<sup>39</sup>. Malheureusement la céramique obtenue n'aurait aucun intérêt mécanique.

### 2.4.2.3 Influence de l'alumine

Initialement présente à plus de 5 % en masse, dans les premières générations, son rôle était d'améliorer la densité relative des blocs de zircons. L'inconvénient principal de ces cristaux est l'apparition de nouvelles jonctions inter-prismatiques (zircon-zircon – zircon-alumine-zircon) diffractant la lumière incidente et diminuant les propriétés optiques des zircons.

De nombreux efforts dans l'amélioration des propriétés optiques ont mené à la modification des procédés de densifications des blocs visant à diminuer la concentration d'alumine.

De nombreuses études ont démontré qu'une concentration de l'ordre de 0,25 % en masse améliore la densité des blocs sans modifier de manière significative les propriétés des zircons.

De plus, la présence d'alumine permet de ralentir le phénomène de dégradation hydrique à basse température (voir supra).

De nombreuses études sont actuellement en cours afin de démontrer l'intérêt d'un traitement de surface des zircons par aéro-abrasion de particules d'alumines.

Les résultats sont prometteurs et semblent démontrer une augmentation de la résistance en flexion suite à ce traitement sans transformation de phase (t -> m)<sup>40</sup>.

---

<sup>37</sup> Shahmiri et Standard, « Optical properties of zirconia ceramics for esthetic dental restorations ».

<sup>38</sup> Alao et Yin, « Nano-scale mechanical properties and behavior of pre-sintered zirconia ».

<sup>39</sup> Cardoso et Adabo, « Effect of sintering temperature on microstructure, flexural strength, and optical properties of a fully stabilized monolithic zirconia ».

<sup>40</sup> Barreto et al., « Mechanical properties of aged yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystal after abrasion with different aluminum oxide particles ».

#### 2.4.2.4 Méthodes de compaction

Plus la méthode de compaction est performante, plus la densité relative des blocs est importante. Ceci a pour conséquence de diminuer, voire d'éliminer les porosités externes et les défauts internes tout en favorisant les propriétés optiques et mécaniques des blocs.

Le coût élevé ainsi que le rendement des moyens de production de blocs « parfaits » étant défavorables, les blocs actuels présentent une quantité plus ou moins importante de défauts.

#### 2.4.2.5 Le passage au four

Une grande importance est portée sur le type de four employé et tout particulièrement à sa puissance devant permettre de dépasser au minimum 1000 °C, ainsi qu'à la durée de cuisson des pièces.

Selon les fabricants, des recommandations sont indiquées :

Les valeurs moyennes, toutes générations confondues, sont un temps de cuisson de 1 h à 2 h par augmentation progressive de 10 °C à 20 °C permettant d'obtenir une température de cuisson allant de 1000 °C à 2400 °C, suivie, selon les fabricants, d'une phase de refroidissement progressive.

De nombreuses études ont étudié les liens entre la température et les temps de cuissons sur les propriétés mécaniques et optiques des zircons.

Les résultats ne démontrent pas de liens significatifs temps/température sur les propriétés mécaniques des zircons.

Cependant, un rapport significativement favorable a été démontré entre temps/température et les propriétés optiques des zircons : Une cuisson lente à haute température favorise la translucidité des restaurations obtenues.

Les valeurs de translucidité optimale ont été obtenues pour une cuisson de 2 h par augmentation progressive de 13 °C par minutes afin d'arriver à 1600 °C, (cf. tableau 2). Dépassé 2 h et 1600 °C, aucune augmentation de la translucidité n'a été observée. Ce type de cuisson permet de laisser les grains croître de manière homogène, favorable au passage de la lumière, (cf. tableau 3).

Tableau 2 : Résultat de test CIELab ( $\Delta E$  par rapport à une teinte A3) d'une zircone de 1 mm d'épaisseur 5Y-CSZ (Bruxzit Anterior) après différents temps de cuisson à différentes températures

Température	Temps de cuisson		
	1h	2h	4h
1460°C	4.4 (+/-0.3)	4.0 (+/-0.1)	3.8 (+/-0.1)
1530°C	3.1 (+/-0.1)	2.8 (+/-0.3)	2.9 (+/-0.1)
1600°C	2.4 (+/-0.1)	2.2 (+/-0.1)	2.2 (+/-0.1)

Source : Juntavee et Attashu, « Effect of different sintering process on flexural strength of translucency monolithic zirconia », 2014.

Pour ce test, des pièces de 1mm d'épaisseur de zircons 5Y, teinte A3, ont été frittées à différentes températures puis placées sur un fond gris afin de mesurer leur couleur avec un spectrophotomètre (EasyShade, Vita).

Le  $\Delta E$  correspond à la différence entre la valeur obtenue par le spectrophotomètre comparé au A3 de référence.

Les valeurs  $\Delta E > 5$  sont considérées comme non acceptables, entre 3-5 acceptables et  $< 3$  comme imperceptibles. Il semble qu'une cuisson de 2 h, par augmentation de 13 °C par minute, jusqu'à 1600 °C, permet d'obtenir la meilleure valeur de  $\Delta E$ .

Tableau 3 : Taille des grains (en nm) d'une zircone 5Y-CSZ (Bruxzit Anterior) en fonction du temps et la durée de cuisson

Température	Temps de cuisson		
	1 h	2 h	4 h
1460 °C	550	640	790
1530 °C	650	770	920
1600 °C	890	1000	920

Source : Juntavee et Attashu, « Effect of different sintering process on flexural strength of translucency monolithic zirconia », 2014.

Une cuisson lente permet de laisser croître les grains de manière homogène.

Comme vu précédemment, la lumière a une longueur d'onde de 450 nm à 700 nm, une taille supérieure ou inférieure à ce champ influe de manière positive sur les propriétés optiques du matériau.

Une cuisson de 2 h, par augmentation de 13 °C par minute, jusqu'à 1600 °C, permet les tailles de grains les plus intéressantes.

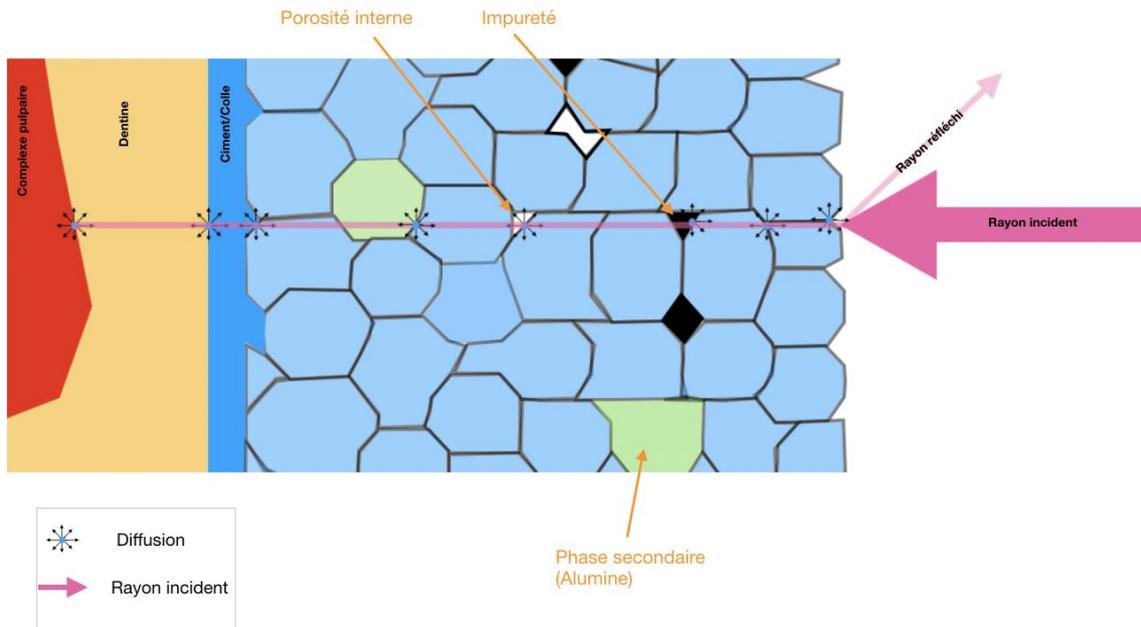
#### 2.4.2.6 La structure interne.

Le lumière incidente traverse successivement différents milieux à l'origine d'absorption et de diffusion plus ou moins importantes selon les milieux.

De la partie externe vers interne, les milieux rencontrés sont successivement :

- 1) Différence de milieu air/grain associée selon les zones à des pores
- 2) Jonction grain-grain
- 3) Porosité interne
- 4) Impureté interne
- 5) Phase secondaire (alumine)

Figure 25 : Interaction de la lumière face à une restauration zircono monolithique collée/scellée à un substrat dentinaire



Source : Auteur, d'après Jaquot, « Comment améliorer la translucidité de la zircono Y-TZP », 2016.

Le rayon incident est :

Réfléchi en grande partie,

Absorbé plus faiblement,

Diffusé au niveau des pores, des joints de grains, des impuretés ou des phases secondaires, associé réfraction et de réflexion interne a lieu.

Enfin, une partie du rayonnement incident est transmis.

#### 2.4.2.7 Vieillessement

Comme vue précédemment, en milieu buccal, la forme tétragonale subit une transformation sous forme monoclinique.

Une diminution des propriétés optiques et mécaniques des zircons au cours du temps est attendue.

## Conclusion

---

La zircone a beaucoup évolué au cours des années ;

Les efforts des industriels dans le but d'améliorer leurs propriétés esthétiques ont touché à tous les aspects intrinsèques des restaurations zircons : granulométrie des poudres, méthode de compaction des blocs, concentration d'adjuvants, ....

Initialement caractérisé par une opacité à l'origine d'un aspect peu esthétique associée à des propriétés mécaniques remarquables, la première génération a vu naître une deuxième génération comportant une translucidité augmentée, restant cependant insuffisante, puis une troisième génération présentant un aspect esthétique amélioré.

Cette amélioration est accompagnée d'une diminution des propriétés mécaniques.

Sur un plan économique, les restaurations zircons monolithiques présentent un intérêt :

- Pour le praticien dues à un coût plus faible de la part du prothésiste comparativement aux autres types de restaurations monolithiques,
- Pour le patient depuis la nomenclature de 2018 offrant un meilleur taux de remboursement.

La céramique employée doit être le fruit d'une analyse de la part du praticien et du prothésiste en fonction de l'indication clinique.

## Bibliographie

---

- Abduo, J., K. Lyons, et M. Swain. « Fit of zirconia fixed partial denture : a systematic review ». *Journal of oral rehabilitation* 37, n° 11 (2010): 866-76. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2842.2010.02113.x>.
- Alao, A.-R., et L. Yin. « Nano-scale mechanical properties and behavior of pre-sintered zirconia ». *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials* 36 (2014): 21-31. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2014.03.019>.
- Arya, R., et K. K. Weber. *Biomaterials, zirconia*. Island : StatPearls Publishing, 2019. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK493144/>.
- Barreto, S. C., R. B. W. Lima, F. Aguiar, C. T. Santos, L. Paulillo, et G. de Souza. « Mechanical properties of aged yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystal after abrasion with different aluminum oxide particles ». *The journal of prosthetic dentistry* 124, n° 5 (2020): 599-604. <https://doi.org/10.1016/j.prosdent.2019.10.027>.
- Bavbek, A. B. « Radioactive potential of zirconium-dioxide used for dental applications ». *Journal of applied biomaterials & functional materials* 12, n° 1 (2014): 35-40. <https://doi.org/10.5301/JABFM.2012.9341>.
- Bazos, P., et P. Magne. « Bio-emulation : biomimetically emulating nature utilizing a histoanatomic approach ; visual synthesis ». *The international journal of esthetic dentistry* 9, n° 3 (2014): 330-52.
- Cardoso, K. V., et G. L. Adabo. « Effect of sintering temperature on microstructure, flexural strength, and optical properties of a fully stabilized monolithic zirconia ». *The journal of prosthetic dentistry*, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.prosdent.2019.08.007>.
- Chevalier, J. « What future for zirconia as a biomaterial ? » *Biomaterials* 27, n° 4 (2006): 535-43. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.07.034>.
- Depprich, R., et M. Ommerborn. « Behavior of osteoblastic cells cultured on titanium and structured zirconia surfaces ». *Head & face medicine* 4 (2008): 29. <https://doi.org/10.1186/1746-160X-4-29>.
- Fondriest, J. « Shade matching in restorative dentistry: the science and strategies ». *The international journal of periodontics & restorative dentistry* 23, n° 5 (2003): 467-79.
- Fu, L. « Ultrastrong translucent glass ceramic with nanocrystalline, biomimetic structure ». *Nano letters* 18, n° 11 (2018): 7146-54. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b03220>.

- Gao, Y., et F. Zhang. « [mechanical property of tooth-like yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystal by adding rare earth oxide] » 30, n° 1 (2012): 73-76.
- Gremillard, L., et J. Chevalier. « Sub-surface assessment of hydrothermal ageing in zirconia-containing femoral heads for hip joint applications ». *Acta biomaterialia* 68 (2018): 286-95. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2017.12.021>.
- Huang, H., et J. Li. « [influence of compaction pressure and pre-sintering temperature on the machinability of zirconia ceramic] ». *west china journal of stomatology* 29, n° 5 (2011): 534-36, 541.
- Ichikawa, Y., Y. Akagawa, H. Nikai, et H. Tsuru. « Tissue compatibility and stability of a new zirconia ceramic in vivo ». *The journal of prosthetic dentistry* 68, n° 2 (1992): 322-26. [https://doi.org/10.1016/0022-3913\(92\)90338-b](https://doi.org/10.1016/0022-3913(92)90338-b).
- Jiang, L., et Y. Liao. « Effects of sintering temperature and particle size on the translucency of zirconium dioxide dental ceramic ». *Journal of materials science. materials in medicine* 22, n° 11 (2011): 2429-35. <https://doi.org/10.1007/s10856-011-4438-9>.
- Joiner, A. « Tooth colour : a review of the literature ». *Journal of dentistry* 32 Suppl 1 (2004): 3-12. <https://doi.org/10.1016/j.jdent.2003.10.013>.
- Juntavee, N., et S. Attashu. « Effect of sintering process on color parameters of nano-sized yttria partially stabilized tetragonal monolithic zirconia ». *Journal of clinical and experimental dentistry* 10, n° 8 (2018): e794-804. <https://doi.org/10.4317/jced.55034>.
- Kalashnikov, A. O., G. Y. Ivanyuk, J. A. Mikhailova, et V. A. Sokharev. « Approach of automatic 3D geological mapping : the case of the Kovdor phosphorite-carbonatite complex, NW Russia ». *Scientific reports* 7, n° 1 (2017): 6893. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-06972-9>.
- Kurtz, S. M., et S. Kocagöz. « Advances in zirconia toughened alumina biomaterials for total joint replacement ». *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials* 31 (2014): 107-16. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2013.03.022>.
- Lucas, T. J., et N. C. Lawson. « Effect of grain size on the monoclinic transformation, hardness, roughness, and modulus of aged partially stabilized zirconia ». *Dental materials* 31, n° 12 (2015): 1487-92. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2015.09.014>.
- Manicone, P. F., et L. Raffaelli. « An overview of zirconia ceramics : basic properties and clinical applications ». *Journal of dentistry* 35, n° 11 (2007): 819-26. <https://doi.org/10.1016/j.jdent.2007.07.008>.
- Nakonieczny, D., W. Walke, J. Majewska, et Z. Paszenda. « Characterization of magnesia-doped yttria-stabilized zirconia powders for dental technology applications ». *Acta of bioengineering and biomechanics* 16, n° 4 (2014): 99-106.

- Nam, M.-G., et M.-G. Park. « Changes in the flexural strength of translucent zirconia due to glazing and low-temperature degradation ». *The journal of prosthetic dentistry* 120, n° 6 (2018): 969.e1-969.e6. <https://doi.org/10.1016/j.prosdent.2018.07.017>.
- Ponnillavan, V., S. Vasanthavel, M. Khan, A. Dhayalan, et S. Kannan. « Structural and bio-mineralization features of alumina zirconia composite influenced by the combined Ca<sup>2+</sup> and PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> additions ». *Materials science & engineering. c, materials for biological applications* 98 (2019): 381-91. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.12.144>.
- Raza, M. « Oxygen vacancy stabilized zirconia (OVSZ); synthesis and properties ». Thèse de doctorat, Université de Mons, 2017. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.30274.58566>.
- Roy, M. E., O. F. Noel, et L. A. Whighteside. « Phase transformation and roughening in artificially aged and retrieved zirconia-toughened alumina femoral heads ». *The journal of arthroplasty* 34, n° 4 (2019): 772-80. <https://doi.org/10.1016/J.arth.2018.12.025>.
- Scherrer, S. S. « Post-hot isostatic pressing : a healing treatment for process related defects and laboratory grinding damage of dental zirconia? ». *Dental materials* 29, n° 9 (2013): e180-90. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2013.04.014>.
- Shahmiri, R., et O. W. Standard. « Optical properties of zirconia ceramics for esthetic dental restorations: a systematic review ». *The journal of prosthetic dentistry* 119, n° 1 (2018): 36-46. <https://doi.org/10.1016/j.prosdent.2017.07.009>.
- Sikri, V. K. « Color : Implications in dentistry ». *Journal of conservative dentistry* 13, n° 4 (2010): 249-55. <https://doi.org/10.4103/0972-0707.73381>.
- Silva, L. H. da, E. de Lima, R. B. de P. Miranda, S. S. Favero, U. Lohbauer, et P. F. Cesar. « Dental ceramics : a review of new materials and processing methods ». *Brazilian Oral Research* 31 (2017): 133-46. <https://doi.org/10.1590/1807-3107BOR-2017.vol31.0058>.
- Vagkopoulou, T. « Zirconia in dentistry : part 1. Discovering the nature of an upcoming bioceramic ». *The european journal of esthetic dentistry* 4, n° 2 (2009): 130-51.
- Yuan, K. « Effect of zircon-based tricolor pigments on the color, microstructure, flexural strength and translucency of a novel dental lithium disilicate glass-ceramic ». *Journal of biomedical materials research. part b, applied biomaterials* 102, n° 1 (2014): 98-107. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.32986>.
- Zhang, Y., et B. R. Lawn. « Effect of sandblasting on the long-term performance of dental ceramics ». *Journal of biomedical materials research part b : applied biomaterials* 71B, n° 2 (2004): 381-86. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.30097>.
- . « Novel zirconia materials in dentistry ». *Journal of dental research* 97, n° 2 (2018): 140-47. <https://doi.org/10.1177/0022034517737483>.

## Table des figures

---

Figure 1 : Structure d'un solide cristallin et d'un verre.....	4
Figure 2 : Représentation de la forme monoclinique stable de la zirconite à une température inférieure à 1170 °C.....	6
Figure 3 : Représentation de la forme tétragonale stabilisée par l'Yttrium .....	6
Figure 4 : Représentation d'une maille de zirconite sous la forme cubique stabilisée par l'Yttrium.....	7
Figure 5 : Différentes formes de zirconites selon la température.....	7
Figure 6 : Baddeleyite naturelle .....	8
Figure 7 : Zircon à l'état naturel .....	9
Figure 8 : Synthèse de l'oxychlorure de zirconite.....	10
Figure 9 : coloration et stabilisation d'oxychlorure de zirconite .....	11
Figure 10 : Représentation d'une compaction en milieu hydrique par effet ultrasonore de grains de zirconite .....	13
Figure 11 : Réalisation de restaurations céramiques antérieures par stratification céramique.....	15
Figure 12 : Constitution d'un bloc de zirconite stratifié .....	16
Figure 13 : Galette de zirconite stratifié.....	17
Figure 14 : Couronne monolithique en zirconite multi-poudre, IPS Emax ZirCaD Ivoclar.....	18
Figure 15 : Autre proposition de titre : Poudre d'oxyde de fer naturelle .....	19
Figure 16 : Vue au microscope électronique de la zirconite 3Y-TZP à gauche et de l'alumine à droite .	21
Figure 17 : Stabilisation de la zirconite par ajout d'Yttrium .....	22
Figure 18 : Influence de la concentration d'Yttrium sur la forme cristallographique de la zirconite à température ambiante et à pression atmosphérique.....	24
Figure 19 : Influence de la concentration d'Yttrium sur la ténacité de la zirconite .....	26
Figure 20 : Mécanisme de transformation de phase lors de la présence d'une fêlure au sein de la zirconite 3Y.....	27
Figure 21 : Dégradation en milieu hydrique à basse température de la zirconite tétragonale .....	28
Figure 22 : Propriété optique d'un corps opaque .....	30
Figure 23 : Interaction entre la lumière et la dent naturelle.....	31
Figure 24 : Influence de la concentration d'Yttrium sur la diffusion de la lumière et la résistance en flexion des zirconites .....	33

## Table des tableaux

---

Tableau 1 : Résistance à la flexion moyenne selon la génération de zircone .....	25
Tableau 2 : Résultat de test CIELab ( $\Delta E$ par rapport à une teinte A3) d'une zircone de 1 mm d'épaisseur 5Y-CSZ (Bruxzit Anterior) après différents temps de cuisson à différentes températures .....	36
Tableau 3 : Taille des grains (en nm) d'une zircone 5Y-CSZ (Bruxzit Anterior) en fonction du temps et la durée de cuisson .....	37

Vu, le Directeur de thèse

Vu, le Doyen de l'UFR d'Odontologie

Docteur Jean-Pierre Attal

Professeur Louis MAMAN

Vu, le Président d'Université de Paris

Professeur Christine CLERICI

Pour le Président et par délégation,

Le Doyen Louis MAMAN



# **Les zircons translucides : composition, structure, propriétés et applications**

Axel Hollmann. Les zircons translucides : composition, structure, propriétés et applications. 2021. 44 p.: ill., graph., tabl. . Réf. bibliographiques p. 40-42.

Sous la direction de Docteur Jean-Pierre Attal

Université de Paris  
UFR d'Odontologie - Montrouge  
1, rue Maurice Arnoux - 92120 Montrouge