



HAL
open science

Quelles alternatives actuelles aux alliages cobalt-chrome en odontologie ?

Martin Lebeault

► **To cite this version:**

Martin Lebeault. Quelles alternatives actuelles aux alliages cobalt-chrome en odontologie ?. Sciences du Vivant [q-bio]. 2023. dumas-04260382

HAL Id: dumas-04260382

<https://dumas.ccsd.cnrs.fr/dumas-04260382>

Submitted on 26 Oct 2023

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.

IMPORTANT : OBLIGATIONS DE LA PERSONNE CONSULTANT CE DOCUMENT

Conformément au *Code de la propriété intellectuelle*, nous rappelons que le document est destiné à un **usage strictement personnel**. Les "analyses et les courtes citations justifiées par le caractère critique, polémique, pédagogique, scientifique ou d'information" sont autorisées sous réserve de mentionner les noms de l'auteur et de la source (article L. 122-4 du *Code de la propriété intellectuelle*). Toute autre représentation ou reproduction intégrale ou partielle, faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit, est illicite.

De ce fait, nous vous rappelons notamment que, **sauf accord explicite** de l'auteur de la thèse ou du mémoire, **vous n'êtes pas autorisé** à rediffuser ce document sous quelque forme que ce soit (impression papier, transfert par voie électronique, ou autre). Tout contrevenant s'expose aux peines prévues par la loi.

Année 2023

N°

**Quelles alternatives actuelles aux alliages Cobalt-Chrome en
odontologie ?**

THESE POUR LE
DIPLOME D'ETAT DE
DOCTEUR EN
CHIRURGIE DENTAIRE

Présentée
et soutenue publiquement par

Martin Lebeault

Le mardi 12 septembre 2023 devant le jury ci-dessous

Président : M. Le Professeur LE GUEHENNEC Laurent

Assesseur : M. Le Docteur SERISIER Samuel

Assesseur : Mme. Le Docteur BLERY Pauline

Assesseur : Mme. Le Docteur CLOUET Roselyne

Invité : M. Le Docteur LE BARS Pierre

Directeur de thèse : M. le Professeur LE GUEHENNEC Laurent

 Nantes Université	<u>Présidente</u> Pr. BERNAULT Carine
 Pôle Santé UFR Odontologie	<u>Doyen</u> Pr. SOUEIDAN Assem
	<u>Assesseurs</u> Pr GAUDIN Alexis Pr LE GUEHENNEC Laurent Pr LESCLOUS Philippe

<u>Professeurs des Universités - Praticiens Hospitaliers</u>	
ALLIOT-LICHT Brigitte AMOURIQ Yves CHAUX Anne-Gaëlle GAUDIN Alexis LABOUX Olivier LE GUEHENNEC Laurent	LESCLOUS Philippe LOPEZ Serena PEREZ Fabienne SOUEIDAN Assem WEISS Pierre

<u>Professeur des Universités</u>
BOULER Jean-Michel

<u>Maitre de conférences</u>
VINATIER Claire

<u>Professeur Emérite</u>
GIUMELLI Bernard

<u>Enseignants Associés</u>	
GUIHO Romain (Professeur Associé) LOLAH Aoula (MCU Associé) MAITRE Yoann (MCU Associé)	AMICHIA ALLOH Yomin Cécile (Assistante Associée) IDIRI Katia (Assistante Associée) HASCOET Emilie (Assistante Associée)

<u>Maitres de conférences des Universités - Praticiens Hospitaliers</u>	<u>Chef de Clinique des Universités - Assistant des Hôpitaux</u>
AMADOR DEL VALLE Gilles ARMENGOL Valérie BLERY Pauline BODIC François CLOITRE Alexandra DAJEAN-TRUTAUD Sylvie ENKEL Bénédicte HOORNAERT Alain HOUCHMAND-CUNY Madline JORDANA Fabienne LE BARS Pierre NIVET Marc-Henri PRUD'HOMME Tony RENARD Emmanuelle RENAUDIN Stéphane RETHORE Gildas SERISIER Samuel STRUILLLOU Xavier VERNER Christian	BLEU Oriane CLOUET Roselyne EVRARD Lucas HEMMING Cécile HIBON Charles IBN ATTYA Zakarie LEROY Camille LIEPPE Thibault MORCEL Marion OYALLON Mathilde QUINSAT Victoire Eugenie PREVOT Diane REMAUD Thomas

<u>Praticiens Hospitaliers</u>	
DUPAS Cécile	HYON Isabelle

Par délibération, en date du 6 décembre 1972, le Conseil de la
Faculté de Chirurgie Dentaire a arrêté que les opinions émises
dans les dissertations qui lui seront présentées doivent être
considérées comme propres à leurs auteurs et qu'il n'entend leur
donner aucune approbation, ni importance.

REMERCIEMENTS

A Monsieur le Professeur LE GUEHENNEC Laurent

Professeur des Universités - Praticien Hospitalier

Docteur de l'Université de Nantes Habilité à Diriger les Recherches

Chef du Département de Prothèse

NANTES

*Pour m'avoir fait l'honneur de diriger cette thèse,
Pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider cette thèse,
Pour la rigueur de votre encadrement et votre bienveillance tout au long de mes études,
Veuillez trouver ici l'expression de ma reconnaissance et de mon profond respect.*

A Madame le Docteur BLERY Pauline

Maître des conférences des Universités-Praticien Hospitalier

Docteur de l'Université de Nantes

Département de Prothèse

NANTES

*Pour m'avoir fait l'honneur de siéger dans ce jury,
Pour votre encadrement clinique, votre rigueur et bienveillance,
Veuillez trouver ici l'expression de ma reconnaissance et de mon plus profond respect.*

A Madame Le Docteur CLOUET Roselyne

Assistante des hôpitaux

Docteur de l'Université de Nantes

Département de Prothèse

NANTES

*Pour m'avoir fait l'honneur de siéger dans ce jury,
Pour votre encadrement clinique et théorique,
Pour votre bienveillance et votre disponibilité,
Veuillez trouver ici l'expression de ma reconnaissance et de mon respect,*

A Monsieur Le Docteur SERISIER Samuel

Maitre de Conférence des Universités – Praticien Hospitalier

Docteur de l'Université de Nantes

Département de Prothèse

NANTES

*Pour m'avoir fait l'honneur de siéger dans ce jury
Pour la rigueur et la bienveillance dans votre encadrement clinique,
Veuillez trouver ici l'expression de ma reconnaissance et de mon respect.*

A Monsieur Le Docteur LE BARS Pierre

Maître de Conférence des Universités – Praticien Hospitalier

Docteur de l'Université de Nantes

Département de Prothèse

NANTES

*Pour m'avoir fait l'honneur de siéger dans ce jury
Pour vos enseignements en clinique et en travaux pratique dès ma deuxième année,
Veuillez trouver ici l'expression de ma reconnaissance et de mon respect*

Tables des matières :

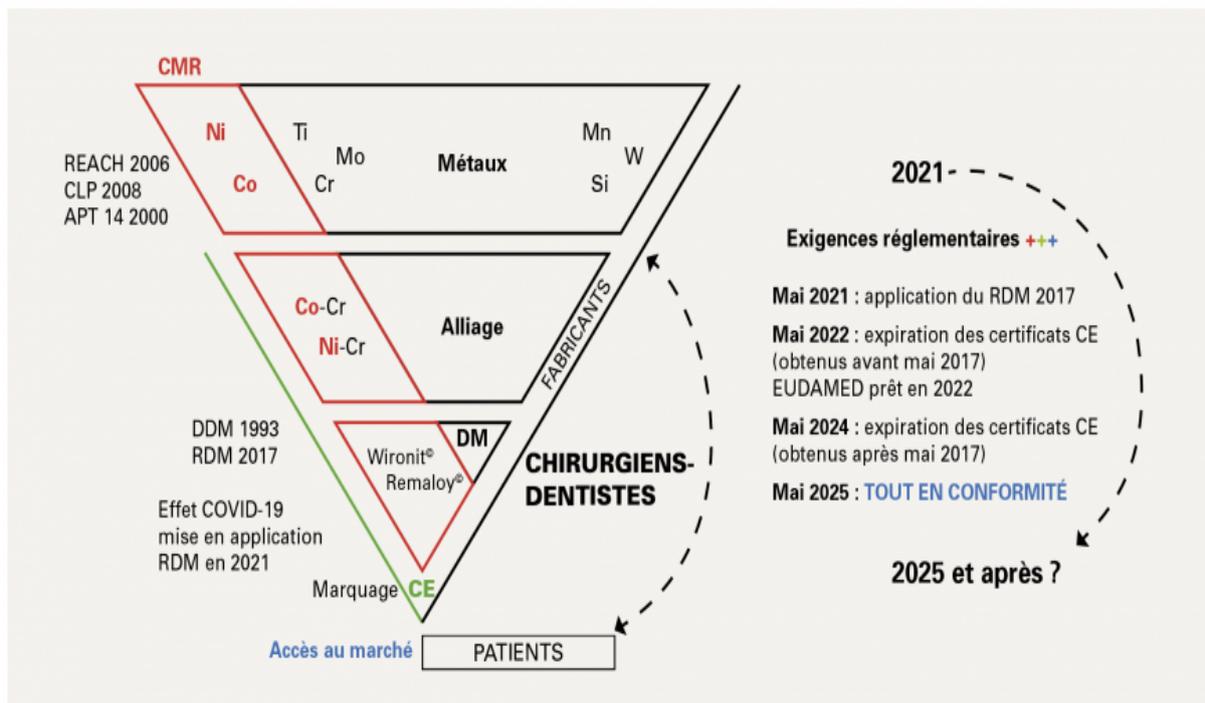
I. INTRODUCTION	13
II. ETAT ACTUEL DES ALLIAGES COBALT-CHROME	16
1. UTILISATION MEDICALE ET ODONTOLOGIQUE :	16
2. PROPRIETES DE L'ALLIAGE CoCr :	17
a. <i>Avantages :</i>	17
b. <i>Limites :</i>	18
3. TOXICITE DES ALLIAGES CoCr :	20
a. <i>Allergie et sensibilité ?</i>	20
b. <i>Corrosion et abrasion ?</i>	21
c. <i>Toxicité moléculaire ?</i>	21
d. <i>Toxicité locale ou systémique ?</i>	21
e. <i>Cancérogène et mutagène ?</i>	22
f. <i>Pour les prothésistes ? :</i>	22
III. TITANE	24
1. GENERALITES	24
2. UTILISATION MEDICALE ET ODONTOLOGIQUE	26
3. PROPRIETES	27
a. <i>Avantages :</i>	27
b. <i>Limites :</i>	28
4. LE TITANE EN LABORATOIRE	28
a. <i>Par méthode coulée</i>	28
b. <i>Par usinage :</i>	29
c. <i>Par CFAO :</i>	29
d. <i>Par frittage :</i>	30
e. <i>Par électroérosion :</i>	30
5. UTILISATION EN PROTHESES AMOVIBLES	30
a. <i>Avantages :</i>	30
b. <i>Inconvénients :</i>	31
c. <i>Études comparatives :</i>	33
6. UTILISATION EN PROTHESES FIXEES :	34
a. <i>Avantages</i>	34
b. <i>Inconvénients</i>	35
c. <i>Comparaison avec le CoCr</i>	35
IV. PEEK/ CFR-PEEK	36
1. GENERALITES :	36
2. UTILISATION MEDICALE ET ODONTOLOGIQUE :	36
3. PROPRIETES :	36
4. UTILISATION EN PROTHESES AMOVIBLES :	37
a. <i>Avantages :</i>	37
b. <i>Inconvénients :</i>	38
c. <i>Comparaison avec le CoCr :</i>	40
5. UTILISATION EN PROTHESES FIXEES :	41
a. <i>Avantages :</i>	41
b. <i>Inconvénients :</i>	42
c. <i>Comparaison avec le CoCr :</i>	43
V. ZIRCON	44
1. GENERALITES	44
2. UTILISATION MEDICALE ET ODONTOLOGIQUE	45
3. PROPRIETES DES DIFFERENTES ZIRCONES DISPONIBLES :	45
4. LA ZIRCON EN LABORATOIRE	47

5.	LA ZIRCON EN PROTHESES FIXEES :	48
a.	<i>Zircone monolithique :</i>	48
b.	<i>Zircone stratifiée :</i>	50
VI.	CONCLUSION	52
VII.	BIBLIOGRAPHIE	54

I. INTRODUCTION

Depuis plusieurs années, l'Union Européenne tend à fluidifier et unifier la réglementation et l'utilisation des dispositifs médicaux au sein de ses pays membres. C'est pour cela qu'elle a publié le règlement (CE) No 1907/2006 du Parlement européen et du Conseil du 18 décembre 2006 concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques (REACH), ainsi que les restrictions applicables à ces substances, instituant également une agence européenne des produits chimiques (ECHA).

A compter du 27 mai 2025, l'utilisation des alliages cobalt-chrome sera réglementée selon le règlement RDM 2017/745 de l'Union Européenne. En effet, depuis le 22 septembre 2017, le comité d'évaluation des risques (CER) de l'Agence européenne des produits chimiques (ECHA) étudie le dossier du cobalt suite à la publication de récentes études (1) (2) qui mettent en avant la probable toxicité du cobalt pour l'organisme. En effet celui-ci aurait des effets néfastes sur le long terme lors de l'inhalation de vapeurs de cobalt.



La classification CMR du cobalt a été modifiée et le cobalt est désormais classé comme une substance C1B, M2 et R1B : Cancérogène 1B (toxicité présumée), mutagène 2 (toxicité suspectée), toxique pour la reproduction 1B (toxicité présumée).

Catégories de substances CMR et définition de ces catégories au sens de la réglementation européenne CLP

Effets / Classe de danger	Catégories	Définitions des catégories
Cancérogènes	Catégorie 1A	Substances dont le potentiel cancérigène pour l'être humain est avéré.
	Catégorie 1B	Substances dont le potentiel cancérigène pour l'être humain est supposé.
	Catégorie 2	Substances suspectées d'être cancérigènes pour l'homme.
Mutagènes	Catégorie 1A	Substances dont la capacité d'induire des mutations héréditaires dans les cellules germinales des êtres humains est avérée.
	Catégorie 1B	Substances dont la capacité d'induire des mutations héréditaires dans les cellules germinales des êtres humains est supposée.
	Catégorie 2	Substances préoccupantes du fait qu'elles pourraient induire des mutations héréditaires dans les cellules germinales des êtres humains.
Toxique pour la reproduction	Catégorie 1A	Substances dont la toxicité pour la reproduction humaine est avérée.
	Catégorie 1B	Substances présumées toxiques pour la reproduction humaine.
	Catégorie 2	Substances suspectées d'être toxiques pour la reproduction humaine.

Or, il est obligatoire d'indiquer la présence de toute substance classée CMR 1A ou 1B si sa concentration est supérieure à 0,1% en fraction massique. Sachant que pour les prothèses amovibles ou fixes la composition de l'alliage comprend environ 60% de cobalt, il est juste de se demander s'il sera toujours possible d'utiliser le cobalt dans nos futures prothèses.

Toujours selon le règlement (UE) 2017/745 il est indiqué qu'une substance CMR ne peut être utilisée comme dispositif médical si et seulement si aucune autre alternative n'est possible ou si une justification est fournie par le fabricant ou par l'organisme notifié. De plus il devra être notifié sur l'emballage qu'un composant CMR est utilisé et le patient devra être informé de la présence de celui-ci. Cela signifie qu'il y a un espoir que le cobalt soit toujours légalement utilisable même après sa reclassification mais que dans ce cas-là, les emballages devront

comporter un étiquetage mettant en avant sa composition jugée à risque et qu'il faudra fournir une notice d'information aux patients leur indiquant les possibles risques liés à leur prothèse.

Le cobalt n'est cependant pas inscrit, à ce jour, sur la liste des substances extrêmement préoccupantes (SVHC ou Substances of Very High Concern), ni même dans la liste des substances candidates selon la réglementation européenne REACH. Si c'était le cas, une interdiction totale serait alors envisageable.

De plus, avec la mise en place du 100% Santé dentaire en 2020 en France, on constate une augmentation de prothèses dentaires réalisées. Il est donc logique de se demander s'il ne faudrait pas trouver une ou des alternatives à l'utilisation des alliages cobalt-chrome en odontologie.

Au vu de cette actualité, il est bon de se demander si nous allons être autorisés à continuer d'utiliser les alliages cobalt-chrome, en nous laissant seuls juges de son utilisation ou si nous allons être contraints de trouver des alternatives qui se rapprochent de son efficacité mécanique. Les problématiques se posent à la fois pour les prothèses amovibles et les prothèses fixes unitaires et plurales.

Le cobalt ayant eu son certificat de conformité CE délivré avant le 25 mai 2017, il ne sera revisité que d'ici 2025 ce qui nous laisse un temps de réflexion quant au futur des prothèses dentaires en France et en Europe.

II. ETAT ACTUEL DES ALLIAGES COBALT-CHROME

1. Utilisation médicale et odontologique :

L'alliage cobalt-chrome est utilisé dans le milieu médical depuis 1907 avec des adjonctions de tungstène et de molybdène. Il est encore aujourd'hui utilisé dans des domaines médicaux variables, allant des stents ou de valves artificielles en cardiologie jusqu'aux prothèses intervertébrales, de genoux, ou de hanches en chirurgie orthopédique.

En odontologie, ce n'est qu'à partir de 1930 qu'on commence à l'utiliser pour réaliser des châssis métalliques de prothèses dentaires.

De nos jours, on va le retrouver dans les prothèses amovibles, les prothèses fixées et en orthodontie pour les brackets et les bagues avec des compositions différentes mais toujours avec une majorité de Cobalt et de Chrome.

Table 1. Composition of some alloys used in dentistry.

Type	Trademark Mfr. ¹ (Country)	Composition (Mass%)								
		Co	Cr	Mo	Si ²	Mn ²	C ²	Fe	W	Other
Alloys for removable partial denture	Wironit® extrahart Bego (Germany)	63.0	30.0	5.0	1.0	1.0	<1.0			
	Remanium® GM 800+ Dentaaurum (Germany)	58.3	32.0	6.5	1.0		<1.0		1.5	N ² < 1.0
Orthodontic wires	Alloy CoCr 3.002 Dentaaurum (Germany)	31.0–35.0	28.0–32.0	4.0–6.0	≤0.1	≤0.1	≤0.35	27.0–31.0		
	Remaloy® Dentaaurum (Germany)	rest	18.0–22.0	3.0–5.0	≤0.5	≤1.0	≤0.03	4.0–6.0	3.0–5.0	Ni 19–23 Ti ² 0.1–2 S ² ≤ 0.1
Alloys for fixed prostheses	CoCr Biostar ERNST HINRICHS Dental (Germany)	61.65	27.75		1.61	<1.0		<1.0	8.45	
	Vi-comp II® Dentsply Sirona (USA)	52.5	27.4		<1.0			1.0	12.1	Ga 2.5 Ru 2.4 Cu ² 1.0 Nb ² < 1.0 Ta ² < 1.0

¹ Mfr.: abbreviation for manufacturer. ² Si: silicium; Mn: manganese; C: carbon; N: nitrogen; Ti: titanium; S: sulfur; Cu: copper; Nb: niobium; Ta: tantalum.

Le tableau ci-dessus (3) montre le pourcentage de cobalt et de chrome présent dans les alliages CoCr en odontologie.

On entend souvent parler de « stellite » pour les prothèses amovibles à châssis métallique. Il vient du mot « stella », étoile en latin. Ce surnom vient du fait de la nature inoxydable et de la

formation cristalline en étoile de cet alliage. C'est aussi et surtout le nom d'une marque d'alliage qui a été fréquemment utilisé à une époque.

2. Propriétés de l'alliage CoCr :

Il fait partie des alliages non-précieux d'après la classification de l'ADA de 1984(4) , c'est-à-dire qu'il ne comporte pas plus de 25% de métaux nobles (en réalité il n'en a aucun).

C'est un alliage binaire de cobalt et de chrome. Très souvent, on y ajoute du molybdène (Mo). En réalité, d'après la norme ISO 6871-1 :1994, on considère un métal comme étant un alliage cobalt-chrome si la somme de Co, Cr et de Ni est supérieure ou égale à 85% du poids.

Propriétés mécaniques et exigences ISO 6871-1 des alliages cobalt-chrome pour prothèses partielles

Brand Name	Modulus of Elasticity (GPa)	Yield Strength* (MPa)	Tensile Strength (MPa)	Elongation (%)	Vickers Hardness
Wironium	220	640	940	10.0	360
Wironium plus	220	700	1000	13.0	340
Suprachrome	200	600		9.0	410
Vitallium	200	680	960	10.0	395
Brealloy F400	220	700	900	4.0	400
ISO 6871-1:1994		>500	-	>3.0	

a. Avantages :

Cet alliage offre de nombreux avantages :

-Une importante résistance mécanique à la traction (>900 MPa) et à la fatigue. Cette résistance va augmenter avec le traitement thermique de l'alliage.

-Une excellente biocompatibilité : il est résistant à la chaleur, à l'usure, au ternissement, est non-magnétique et est résistant à la corrosion grâce à un film passif protecteur superficiel formé de Cr_2O_3 .

-Un module d'élasticité (E) élevé (110-235 GPa) qui fournit la résistance et la rigidité requises sans avoir besoin de sections transversales lourdes, réduisant ainsi le poids des sous-structures métalliques. Aussi, cette limite d'élasticité élevée va permettre aux crochets d'avoir

une résistance accrue à la déformation plastique. Les crochets sont ainsi rigides, fins et ont la capacité de surmonter la déformation plastique produite après de longues périodes d'insertion et de désinsertion.

-Une faible densité, ($8,3\text{g/cm}^3$) ainsi les restaurations et armatures dentaires fabriquées sont légères.

-Une dureté élevée ($280 < \text{VHN} < 365$).

-Un matériau à prix et à coût de fabrication faible. L'élaboration d'un châssis coûte aux environs des 150 euros.

b. Limites :

Des études ont été menées pour étudier la longévité des prothèses amovibles partielles. Par exemple, une étude de Yannikakis et al. (5) montre que la fracture des armatures métalliques et que la fracture des crochets sont des demandes fréquentes de réparation. Les demandes de réparation sont deux fois plus élevées pour les prothèses mandibulaires que maxillaires.

Korber et al.(6) montrent que la demande de réparation à 5 ans concernait 40% des prothèses dont 15% étaient causés par la fracture des pièces métalliques. L'étude plus récente de Vermeulen(7) confirme ces chiffres avec des fractures de pièces métalliques retrouvées chez 10% à 20% des prothèses amovibles après 5 ans et entre 27% et 44% après 10 ans.

Pourtant même si les crochets subissent des contraintes élevées, ils n'ont qu'un faible nombre de cycles de chargement à leur historique et une déviation de pointe lors des insertions et des désinsertions très faible de l'ordre de 0,25mm. La fatigue semble peu probable pour expliquer ces fractures puisque la force d'insertion et de désinsertion est estimée aux alentours des 480 MPa (8) qui est bien loin de représenter une menace pour cet alliage. Finalement il est conclu que les fractures doivent être attribuées à des crochets mal conçus ou à des erreurs de coulées telles que des pores, des entailles formées lors des ajustements des crochets avec les pinces à prothèses ou des angles vifs.

Effectivement différentes études (9)(10)(11)(12) ont révélé un haut pourcentage de microporosité lors des coulées des armatures de CoCr.

Cette microporosité interdendritique est responsable de l'altération de la résistance à la traction, aux chocs et de la ductilité des alliages CoCr.

Dans la majorité des cas, cette microporosité se fait lors de changements brusques d'épaisseur de sections transversales (10). Bien que ce problème ait été résolu dans les applications orthopédiques par l'application de traitements thermiques spéciaux et de pressage isostatique à chaud (HIP), il n'est aujourd'hui pas possible d'appliquer ce dernier traitement en odontologie en raison de contraintes dimensionnelles.

L'influence d'une prothèse amovible partielle en CoCr sur la plaque dentaire, la gingivite, la récession gingivale et les caries radiculaires et coronaires a aussi été étudiée. Les prothèses en alliage de CoCr semblent être un facteur de risques pour ces phénomènes *in vivo*, même si les résultats sont contradictoires en fonction des études. Certaines affirmaient qu'il y avait une forte prévalence de plaque et de gingivite chez les porteurs de prothèse amovible à châssis en CoCr (13)(14) alors que d'autres ont affirmé que la prévalence était faible(15)(16). Ils sont cependant d'accord sur le fait qu'il est nécessaire d'avoir plus de contrôle et de surveillance parodontale chez ces patients que chez la population non porteuse de ces prothèses. Aucun lien n'a été établi concernant le risque carieux.

3. Toxicité des alliages CoCr :

Le cobalt et le chrome sont des éléments que l'on retrouve dans le sol, l'eau, les plantes, les animaux et dans notre organisme. Le tableau ci-dessous résume les quantités présentes dans notre organisme et notre ingestion quotidienne.(3)

Element	Total Average Quantity (g)	Daily Requirement (mg/day)
Co	1.1	0.0001
Cr	0.006	0.0050

Il existe 3 types d'interactions avec l'organisme : inhalation, ingestion et contact cutanéomuqueux.

Ces éléments peuvent s'oxyder et former des ions. Le Co possède 2 degrés d'oxydation (en Co II et Co III) qui sont retrouvés en faible quantité dans le corps humain et servent au métabolisme de la vitamine B12.

Le Cr s'oxyde en Cr III, retrouvé dans notre nourriture et qui sert à la régulation de la glycémie. En revanche le Cr IV est un puissant agent oxydant qui attaque et détruit les membranes cellulaires. Il est même classé comme substance cancérigène par l'international Agency for Research on Cancer (IARC). Fort heureusement si cette forme du Cr venait à être libérée d'un alliage CoCr présent dans l'organisme, il est rapidement transformé dans son état trivalent (Cr III).

a. Allergie et sensibilité ?

Elle est faible. Le CoCr a été choisi pour remplacer l'alliage NiCr justement pour cause de phénomènes allergiques du Ni. Il n'est cependant pas neutre comme le titane.

Entre 2014 et 2016, Linauskiene et al (17) ont mené une étude rétrospective sur la dermatite allergique de contact. Le but de l'étude était d'évaluer la sensibilité au Ni, Co, Cr, or, palladium et Ti de 546 patients. Ils ont mis en évidence une plus nette sensibilisation au Ni qu'au Co. De plus une sensibilité au Co était souvent accompagnée d'une sensibilité au Ni.

Olm et al. (18) ont réalisé une étude observationnelle en 2019. Sur 86 individus, 60 % présentait une allergie. Seulement 19% étaient dus au Co.

Le Co n'est donc pas un matériau non allergisant comme peut l'être le titane mais n'est pas une substance aussi allergisante que peut l'être le Ni.

b. Corrosion et abrasion ?

La résistance à la corrosion est un des avantages de cet alliage. Si on le compare avec l'alliage NiCr on s'aperçoit qu'il est bien plus stable que celui-ci. Dans toutes les solutions testées (salive artificielle, salive acidifiée) la résistance à la corrosion de l'alliage CoCr apparaît supérieure à celle de l'alliage NiCr (19). Néanmoins des particules de Co et de Cr ont été retrouvées dans les solutions. Cette résistance est liée à son film passif protecteur de Cr_2O_3 .

Cependant, dans un milieu acide tel que la cavité buccale, avec un phénomène d'abrasion mécanique, une acidification locale due à streptocoque mutans ou due à une zone de fragilité lors de la fabrication du métal, peut affaiblir le film protecteur.

On peut donc retrouver une faible part de corrosion de l'alliage dans le milieu buccal. Cela se traduit par une libération de particules, oxydées ou non, de l'alliage.

c. Toxicité moléculaire ?

Les particules d'abrasion non ionisées de taille nanométrique et les particules ionisées dues à la corrosion peuvent entraîner des réactions.

Les particules ionisées sont responsables des plus gros dégâts.

D'après deux études qui portent sur les prothèses de hanches en alliage CoCr (20)(21), il a été mis en évidence une corrélation positive entre les quantités tissulaires d'ions Cr III et Co II et des dommages oxydatifs tissulaires. Une réaction inflammatoire exubérante souvent associée à une nécrose tissulaire avec un infiltrat macrophagique et lymphocytaire a été observée. On parle dans ce cas de réaction tissulaire locale indésirable ou réaction indésirable aux débris métalliques. Ils en concluent que cette réaction est potentiellement due à une combinaison entre la toxicité des ions métalliques et une réaction d'hypersensibilité chez certains patients pour des raisons encore mal comprises.

d. Toxicité locale ou systémique ?

On parle plus de toxicité locale car les particules ionisées ne vont pas dans le système sanguin. Selon le CER de l'ECHA (22), le problème vient des particules inhalées qui vont potentiellement créer des réactions tissulaires pulmonaires. Pour l'instant, rien n'est prouvé,

c'est encore une fois par principe de précaution que la classification de cet alliage s'est vu modifiée.

e. Cancérogène et mutagène ?

Il est difficile de conclure à une véritable toxicité à tendance cancérogène et mutagène du Co. Même si le Cr VI est connu pour être un facteur de risque pour les cancers des poumons, il n'est pas mis en cause par le port de prothèse (dentaire ou autre) *in vivo* d'un alliage CoCr.

Des études (23)(24) concluent bien à une cytotoxicité du Co pour l'organisme mais ne parlent pas de cancérogénité. Il faut prendre avec précautions ces conclusions *in vitro* car les observations cliniques chez l'homme manquent particulièrement dans le domaine dentaire.

Il est donc difficile de juger l'impact de la libération d'ions métalliques et de particules d'usure des alliages CoCr sur la survenue de cancers chez l'homme. Les instances administratives préfèrent cependant adopter un principe de précaution.

f. Pour les prothésistes ? :

Il est naturel de se demander si les prothésistes sont impactés par la probable toxicité du cobalt-chrome étant donné qu'ils sont exposés à des poussières de matériaux.

Des études ont été menées afin de déterminer s'il y avait des répercussions pulmonaires chez les prothésistes et toutes mettent en avant des symptômes pulmonaires. Par exemple, selon Kronenberger and al. (25) 33,9% des prothésistes avaient une toux non productive, 25,4% une dyspnée d'effort, 18,9% une toux productive. De plus ils mettent en avant une augmentation de la fréquence de ces symptômes selon les années de travail en laboratoire.

Une pathologie particulière se retrouve chez les prothésistes, c'est la pneumoconiose. Elle regroupe des pathologies pulmonaires liées à la fixation de particules inhalées pouvant induire ou non une fibrose pulmonaire. Par exemple la silicose (particules de silice), la sidérose (particules de fer) et d'autres. Quelques études (26) (27)(28) dans les années 90 et 2000 mettaient en avant une présence de ces pathologies anormalement élevée.

Dès 1996, Selden and al. (29) se sont intéressés à l'exposition aux particules de Co-Cr chez les prothésistes dentaires. 3 cas de pneumoconiose dus à des particules de Co-Cr sont étudiés.

Cependant ils concluent qu'il est difficile de rendre pour responsable uniquement ce matériau puisque d'autres particules telles que la silice sont retrouvées dans les prélèvements pulmonaires des patients.

Pour prévenir le risque d'inhalation de particules, les prothésistes portent des masques FFP2 et travaillent dans des locaux avec une ventilation rigoureuse, associée à une aspiration locale de leur poste de travail.

Il est difficile de pouvoir faire une corrélation entre l'exposition des prothésistes et l'exposition de patients porteur de prothèses en Co-Cr puisque le niveau d'exposition à des particules ne sont pas les mêmes.

Il est donc difficile de conclure à une véritable toxicité du CoCr, notamment pour les prothèses dentaires. Il manque des données cliniques sur un plus long terme pour lui donner un réel rôle cancérigène ou mutagène. Cependant, et selon le CER de L'ECHA, sa classification CMR le fait rentrer dans le règlement REACH et il sera donc potentiellement interdit d'utilisation. Même si c'est par principe de précaution, il nous faut réfléchir à une solution.

Si aujourd'hui les armatures métalliques des couronnes peuvent être remplacées par des céramiques résistantes dont nous parlerons plus tard, il reste la question des châssis pour les prothèses amovibles. Actuellement s'offrent à nous deux solutions que sont le titane et le PEEK. Nous allons développer à tour de rôle les propriétés de ces deux hypothétiques remplaçants.

III. TITANE

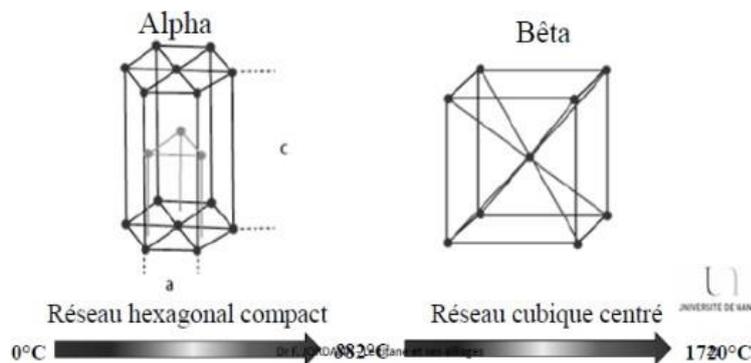
1. Généralités

Il existe 7 grades de titane. Les 4 premiers sont considérés comme du titane pur et les 3 derniers comme des alliages titane.

Classification ASTM : grade 1 à 7

	N max	C max	H max	Fe max	O max
Gr 1	0,03	0,1	0,015	0,2	0,18
Gr 2	0,03	0,1	0,015	0,3	0,25
Gr 3	0,05	0,1	0,015	0,3	0,35
Gr 4	0,05	0,1	0,015	0,5	0,4
Gr 5	0,05	0,1	0,015	0,4	0,2
Gr 6	0,05	0,1	0,02	0,5	0,2
Gr 7	0,03	0,1	0,015	0,3	0,25

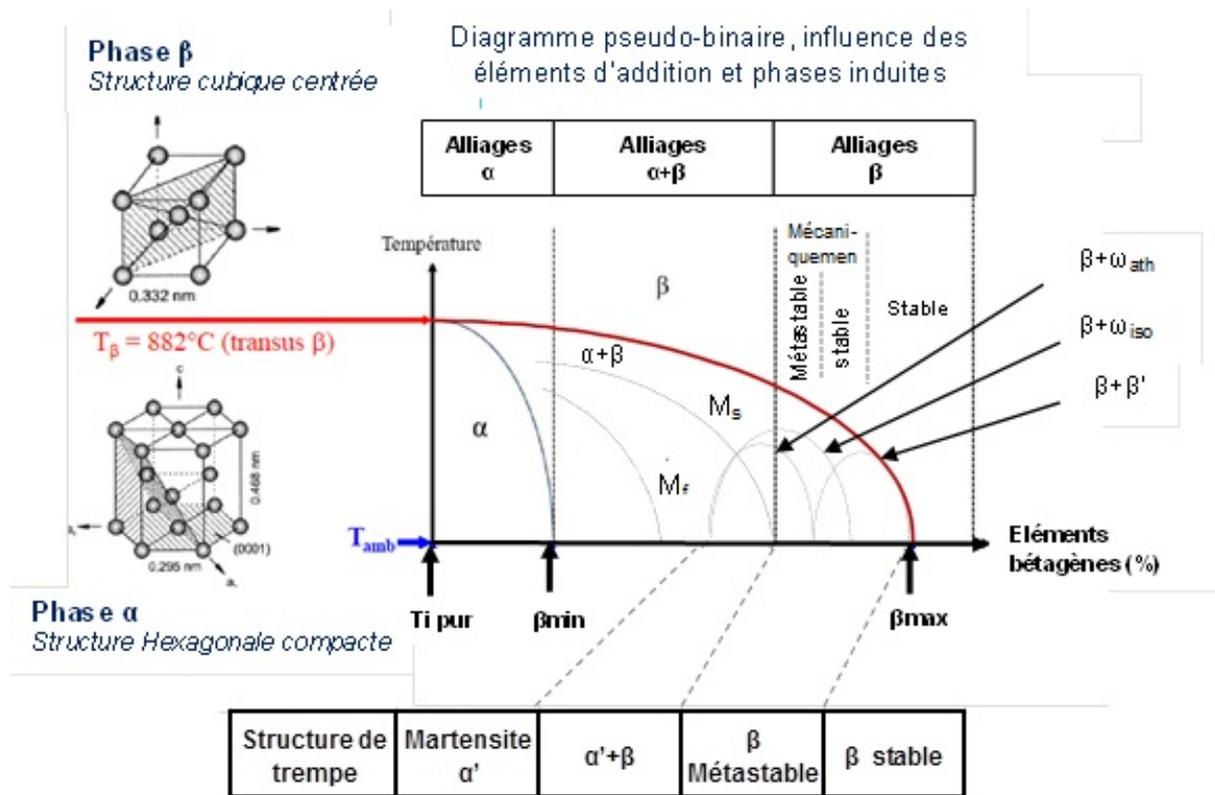
Si l'on regarde la cristallographie du titane, il se présente sous deux formes distinctes : une forme alpha et une forme beta.



Le titane est régi par une transformation allotropique, c'est-à-dire qu'il existe une modification du réseau cristallin en fonction de la température, de type martensitique (sans diffusion). Le titane cristallise en réseau hexagonal compact (forme α) de 0°C à 882°C, et en réseau cubique centré (forme β) de 882°C à 1720°C.

Entre les 2 formes, au voisinage de 882°C (dépend selon la pureté du titane), il y a des variations dimensionnelles donc une modification des propriétés mécaniques.

Pour les alliages, en fonction des éléments rajoutés, il existe plusieurs catégories selon que l'on ajoute des éléments alphas ou bêtas et cela a un impact sur les propriétés de l'alliage. La microstructure va être radicalement différente, ce qui modifie leurs propriétés mécaniques :



- Alliages α :

Les éléments d'addition sont les stabilisants α . L'élément le plus employé est l'aluminium (jusqu'à 8%). On a alors une élévation de la température de transition de la phase $\alpha \rightarrow \beta$.

Ils sont peu sensibles aux traitements thermiques et ont une mise en forme difficile.

Exemple : TA5E (5% Al, 2,5% Sn), très utilisé dans l'industrie.

- Alliages β

Les éléments d'addition sont les stabilisants β . Les éléments les plus employés sont V, Nb, Ta, Mo. On a alors une diminution de la température de transition de phase $\alpha \rightarrow \beta$ et ils cristallisent sous la forme cubique centrée.

Ce sont des alliages malléables, qui se soudent et s'usinent plus facilement. Ce sont donc des alliages plastiques plus sensibles aux traitements thermiques.

Exemple : TV13CA (13% V, 11% Cr, 3% Al), peu utilisé en odontologie.

- Alliages α - β

C'est un alliage qui regroupe les deux types d'éléments d'addition (stabilisants α et β). On a 3 sous-classes :

- Les quasi α : très peu de phase β stable et proches des alliages α
- Les α + β proprement dit
- Les quasi β : peu de phase α stable et proches des alliages β

Exemple : TA6V (6% Al (α), 4% V (β))

C'est l'alliage utilisé en implantologie. Les Suédois l'utilisent plus pur alors que les Américains utilisent le TA6V qui a de meilleures propriétés mécaniques selon eux. Lors de son utilisation il faut faire attention au refroidissement car il permet d'ajuster la finesse de l'alliage et la morphologie des microstructures.

Ce sont les alliages qui représentent la plus grande part du marché disponible.

2. Utilisation médicale et odontologique

Grâce à sa très bonne biocompatibilité et au fait qu'il soit bio-inerte, le titane est très utilisé pour des implants, des vis chirurgicales, des plaques chirurgicales, et des prothèses.

En dentaire, sa principale utilisation est pour l'implantologie, les instruments endodontiques, les fils orthodontiques, les instruments chirurgicaux et pour les châssis métalliques de prothèses amovibles.

3. Propriétés

a. Avantages :

-Il a une grande biocompatibilité et ostéo-intégration.

-Il est résistant à la corrosion. Le titane est un métal très oxydable. Il possède une forte affinité à l'oxygène qui va venir former une couche de passivation protectrice d'une taille de 10 nm. Ce film se régénère rapidement, de sorte que la résistance est maintenue même dans les environnements corrosifs comme dans les fluides du corps humain.

-Il est bio inerte. Il n'induit pas de réaction allergique.

-Il possède une faible conductivité thermique qui permet des réparations facile (mais qui complique son usinage).

-Il a une faible densité (4,54 g/cm³) ce qui permet de faire des châssis encore plus légers que ceux en CoCr.

-Ses propriétés mécaniques sont bonnes (une bonne ductilité et une bonne résistance). Il faut savoir que ses propriétés mécaniques vont s'améliorer en fonction du grade : plus on avance dans les grades et les alliages et meilleures sont les propriétés.

Tableau résumant les propriétés mécaniques(30)

Material	Modulus (GPa)	Ultimate Tensile Strength (MPa)	Yield Strength (MPa)	Elongation (%)	Density (g/cc)	Type of Alloy
Cp Ti grade I	102	240	170	24	4.5	α
Cp Ti grade II	102	345	275	20	4.5	α
Cp Ti grade III	102	450	380	18	4.5	α
Cp Ti grade IV	104	550	483	15	4.5	α
Ti-6Al-4V- ELI	113	860	795	10	4.4	$\alpha + \beta$
Ti-6Al-4V	113	930	860	10	4.4	$\alpha + \beta$
Ti-6Al-7Nb	114	900-1050	880-950	8-15	4.4	$\alpha + \beta$
Ti-5Al-2.5Fe	112	1020	895	15	4.4	$\alpha + \beta$
Ti-15Zr-4Nb-2Ta-0.2Pd	94-99	715-919	693-806	18-28	4.4	$\alpha + \beta$
Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr	80	911	864	13.2	4.4	β

b. Limites :

-Une température de fusion de 1668°C qui complique sa coulée.

-Un prix de fabrication élevé. Ce n'est pas le matériau en lui-même qui coûte cher mais tout le matériel nécessaire à côté pour réaliser une fabrication qualitative. Un usinage pour un châssis métallique est facturé à peu près 300 euros au prothésiste qui doit souvent faire appel à un sous-traitant.

-Une coulée difficile ce qui peut facilement créer des impuretés qui vont venir fragiliser les structures.

4. Le titane en laboratoire

a. Par méthode coulée

Le titane et ses alliages sont des matériaux difficiles à manipuler. À cause de leur température de fusion élevée et leur facilité à s'oxyder, ils doivent être coulés sous vide.

Outre ces problèmes majeurs viennent s'ajouter un long temps d'évaporation, une couche de réaction formée à la surface de la coulée et un polissage difficile.

Pour couler le titane, il est nécessaire d'utiliser des méthodes de fusion à haute température (point de fusion à 1668° soit plus que pour le CoCr qui est de 1300°) comme la fusion à l'arc. Le titane s'oxyde facilement à haute température et les gaz atmosphériques de fusion et de coulée doivent être inactifs sinon la coulée présentera de la porosité et une couche réactive superficielle. Plusieurs systèmes de coulée ont été mis au point comme la coulée sous pression avec fusion à l'arc sous une atmosphère d'argon, pressions sous vide ou par centrifugation.

Comme indiqué précédemment le titane est hautement réactif, notamment avec l'oxygène. Mais il l'est aussi avec l'hydrogène, l'azote ou encore le carbone. Il faut donc utiliser un revêtement lors de la coulée pour protéger le titane de cette contamination qui viendrait l'affaiblir. Or les revêtements que l'on utilise déjà pour les métaux nobles tel que la SiO₂ et le phosphate (P₂O₅) sont facilement réduits par le titane fondu. Par conséquent, la libération d'oxygène contamine

la couche superficielle de la coulée de titane avec des écailles d'oxyde de titane (TiO_2) et du TiO , un composé qui incorpore de l'oxygène en solution solide. Cette couche de surface, appelée α -case, est responsable des valeurs élevées de dureté et de fragilité qui peuvent être préjudiciables aux restaurations prothétiques. Des investissements supplémentaires sont donc nécessaires afin d'apporter de nouveaux revêtements tels que la magnésie, l'alumine, la zircone et l'yttria. Cette couche α -case perturbe aussi la liaison titane-céramique.

Tout ce système mis en place pour réussir la coulée du titane est extrêmement coûteux et tous les laboratoires n'en sont donc pas équipés.

Le polissage est aussi une étape complexe pour le titane. La couche réactionnelle de TiO_2 rend ce polissage difficile en plus du manque de matériel spécifique pour le titane.

b. Par usinage :

Alors que sa coulée est difficile, son usinage l'est également. Du fait de ses propriétés physiques, chimiques et mécaniques, on observe souvent des échauffements, un étincelage et des bourrages. De plus la faible conductivité thermique fait qu'il n'y a pas d'évacuation rapide de la chaleur générée par l'usinage. La chaleur se concentre au niveau de l'outil (arrêtes de coupe) entraînant des fissures et une usure prématurée de l'outil.

Du fait également de son faible module d'élasticité, la pièce fléchit sous la pression des outils.

En résumé, des phénomènes tels qu'une fatigue des outils, une tendance à se coller aux outils ou un écrouissage (plus on fraise et plus le matériau va se durcir) compliquent l'usinage du titane.

c. Par CFAO :

La conception et la fabrication assistée par ordinateur en plein développement dans notre discipline pourraient être utilisées pour le Ti. Il est cependant difficile de créer un châssis en titane avec la CFAO par soustraction pour plusieurs raisons : il n'est pas aisé de fraiser les zones complexes et de contre-dépouilles (comme les crochets), une grande quantité de copeaux de coupe sont à évacuer, la précision de fraisage se détériore au fur et à mesure que l'outil de coupe s'use pendant la découpe et un long temps de travail est nécessaire. En revanche il est possible

de créer des châssis en titane par fabrication additive. Dans ce cas-là : plus de copeaux, plus de problème pour les formes complexes et de contre-dépouilles, la précision ne diminue pas avec le temps d'usure de l'outil de coupe, on peut faire plusieurs armatures en même temps et le coût est relativement faible.

d. Par frittage :

Une dernière solution pour le titane est le frittage. Le frittage consiste à utiliser des particules de titane, que l'on va manipuler sous vide ou sous argon, et que l'on va chauffer. Cela va rendre les particules coulantes. Il faut alors appliquer une pression pour les agglomérer entre elles pour former l'objet désiré. Pour le titane, on utilise un frittage particulier qui se nomme la micro fusion laser (SLM ou selective laser melting). Le but est de chauffer les particules de titane grâce à un laser. Une fois que les particules sont agglomérées, on vient en redéposer des nouvelles et l'étape se répète jusqu'à obtenir la forme désirée. Évidemment tout le processus se fait dans un environnement sous argon. Une fois la pièce réalisée, il faudra la polir avec une sableuse afin d'enlever les excès de poudre. Ce procédé est moins cher que l'usinage (environ 100 euros pour le prothésiste qui sous traite) mais plus long.

e. Par électroérosion :

Il fût un temps où l'on pensait utiliser l'électroérosion pour venir créer des châssis en titane. Le principe était d'utiliser des décharges électriques comme moyen d'usinage. Cette technique a été abandonnée devant le coût d'utilisation.

5. Utilisation en prothèses amovibles

a. Avantages :

-Poids : De par sa faible densité, le châssis sera plus léger. Pour certains patients cela joue un rôle pour leur confort.

-Resistance à l'usure : Si l'on étudie la différence de résistance à l'usure entre les différents alliages utilisables en odontologie, le CoCr arrive premier suivi du titane et en dernier les alliages de métaux nobles(31). Effectivement, même si le titane ne présente pas la même résistance à l'usure que l'alliage CoCr, il reste tout de même très bon.

L'alliage Ti6Al7Nb présenterait la meilleure résistance à l'usure de tous les titanes (alliages compris) (32).

-Précision : Selon Ohkubo (33) qui aurait livré près de 800 prothèses amovibles à châssis en titane en 25 ans, tous étaient cliniquement acceptables. De même, Takayama (34) dit également que les châssis en titane coulés présentent une précision cliniquement acceptable sans différence avec les autres alliages. Il a étudié les prothèses à châssis en titane livrées pendant 11 ans entre 1995 et 2006 et n'a rencontré aucun défaut de précision.

-Modification de la surface : Pour améliorer sa résistance à la fatigue, il est possible de modifier l'état de surface du titane. Tokue (35) s'est penché sur le problème des crochets qui étaient les zones les plus fragiles des châssis en titane de par leur forme élancée et la concentration des contraintes lors des phases d'insertions et de désinsertions. Il a mis en place un protocole où des particules micro-sphéroïdales étaient impactées à la surface du titane qui devient plus lisse et qui voit ses propriétés mécaniques augmenter.

b. Inconvénients :

-Décollement de la résine : Il est fréquent de retrouver un décollement de la résine adjointe de l'armature métallique en titane. L'étude d'Ohkubo and al. (36) a bien exposé ce problème en mettant en évidence que le collage conventionnel n'est pas suffisant pour empêcher des microfuites entre l'armature métallique et la résine. En plus, les efforts de mastication et le manque de rigidité du titane (comparé au CoCr) va favoriser le phénomène de déflexion et donc accentuer ce décollement.

-Adhérence de la plaque dentaire : Il est favorable à la rétention du biofilm dentaire. Ce biofilm est similaire à celui retrouvé sur les dents naturelles. Effectivement, la plaque dentaire va venir adhérer plus facilement sur le titane que sur d'autres alliages (37)(38). On retrouve aussi une grande quantité de streptococcus mutans et de candida albicans.

Selon Shirawai et al. (39) et Scarano et al. (40) cette colonisation s'expliquerait par la forte capacité de liaison électrostatique de la couche de TiO₂ et de la surface rugueuse.

-Décoloration : Quelques cas de décolorations ont été rapportés. Effectivement, peu de temps après la livraison de la prothèse, le titane avait changé de couleur et viré au brun. Selon Okhubo et al. (41) cette décoloration serait due au nettoyage de la prothèse par une solution alcaline. Certaines solutions nettoyantes pour prothèses sont en effet fortement alcalines avec des $\text{pH} > 11$, ce qui a tendance à changer la teinte du titane. Il faut donc prévenir les patients de ne pas les utiliser.

-Déformation des crochets : Plusieurs études mettent en avant la fatigabilité accrue des crochets en titane par rapport à ceux en CoCr. Kim (42) a comparé *in vitro* la rétention des crochets en titane par rapport aux alliages CoCr conventionnels. Une légère diminution non négligeable de la force de rétention a été observée dans les crochets en titane après 5000 cycles d'insertions et de désinsertions.

Rodrigues (43) a également examiné la force de rétention des crochets en titane par comparaison avec l'alliage Co-Cr. Alors qu'une porosité interne a été observée radiographiquement dans 20% des crochets en titane, aucune porosité n'a été trouvée dans les crochets Co-Cr.

Cependant, les crochets en titane ont maintenu leur force de rétention après plus de 5 ans d'utilisation simulée.

De même, une étude de Bridgman et al. (44) sur 3 ans, a montré que la porosité était plus apparente dans les crochets en titane et en alliage Ti-6Al-4V que dans les crochets en alliage CoCr, mais la quantité de porosité n'a pas pu être corrélée aux fractures ou aux déformations des crochets. Ces fractures de fatigue des crochets en titane se sont produites à des cycles significativement plus précoces par rapport aux autres crochets en alliage CoCr.

On peut donc conclure à une fatigabilité plus rapide des crochets en titane et en alliage titane, ainsi qu'à un plus fort taux de porosité dans les crochets et une légère perte de rétention au fur et à mesure des cycles d'insertions et de désinsertions.

c. Études comparatives :

Quelques études ont été réalisées dans le but d'étudier une possible différence entre des châssis en alliage de CoCr ou en titane.

En 2008, l'université de Zurich a réalisé une étude comparative entre des prothèses à châssis métallique en alliage CoCr et des châssis métalliques en alliage titane (Ti6Al7Nb). (45) Cet alliage est très intéressant car il se rapproche beaucoup des propriétés mécaniques du CoCr. L'étude consistait à évaluer le port d'une prothèse partielle mandibulaire pendant 6 mois avec un châssis en CoCr puis 6 mois avec un châssis en Ti6Al7Nb. Un questionnaire était donné aux participants avec des évaluations sur la satisfaction générale, le confort lors du port de la prothèse, la stabilité, la masticabilité, le goût du métal, la phonation, la manipulation (insertion et retrait de la prothèse), le nettoyage, l'impaction alimentaire et l'esthétique. L'évaluation de ces critères se faisait avec un échelle visuelle analogique (EVA) avec une note de 0 pour un point très négatif et une note de 10 pour un point très positif.

Tous les résultats de l'étude tendent vers un score similaire entre les deux types de châssis. Il en est conclu que l'acceptation des patients est bonne pour le titane. Cette étude n'a été réalisée que sur 10 patients et sur une période courte (6 mois), cette conclusion est donc relative.

Une étude plus longue s'étendant sur 2 ans a été réalisée entre 1997 et 2000. (46)(47).

Il s'agit d'un essai clinique randomisé sur 38 patients. 20 patients ont reçu des prothèses amovibles à châssis en CoCr et 18 en titane pur. La première différence significative est le poids entre les deux châssis : les châssis en titane étaient en moyenne plus légers de 2g. Et comme dans l'étude précédente la satisfaction des patients était similaire. 2 contrôles ont été réalisés après 12 et 24 mois de port des prothèses et 20 critères ont été étudiés (Fractures, problèmes sur l'armature, problèmes liés à la résine acrylique de la prothèse, biologiques, fonctionnels etc...). Aucune différence significative n'a pu être mise en évidence après 24 mois de port des prothèses. Par contre à 12 mois une différence significative a été retenue : le soulèvement de la résine acrylique de la prothèse par rapport au cadre métallique de la prothèse était plus important pour les châssis en titane.

Pour conclure, les prothèses amovibles avec châssis en titane ou en alliages de titane sont une alternative possible. Seuls son coût et sa manipulation reste complexes. Dans le contexte du

100% santé et face à une demande prothétique en augmentation, le coût est plus important pour les prothésistes et donc pour les dentistes.

Il est donc peu probable que d'ici 2025 l'utilisation du titane pour les châssis métalliques soit la référence en prothèse amovible.

6. Utilisation en prothèses fixées :

Le titane et ses alliages peuvent être utilisés pour des couronnes métalliques ou pour des armatures de couronnes avec recouvrement céramique.

a. Avantages

-Adaptation : Plusieurs études ont mis en avant une bonne adaptation des couronnes en titane ou alliages de titane. La principale est celle de Gurel et Al. (48) en 2019 qui a comparé l'ajustement marginal des couronnes CoCr et des couronnes en titane, chacune par 2 méthodes de fabrication différente : la coulée et l'usinage. 10 couronnes de chaque type ont été réalisées (10 couronnes coulées en CoCr, 10 usinées en CoCr, 10 coulées en titane, 10 usinées en titane). Puis des répliques en silicone ont été réalisées pour mesurer le volume des écarts internes dans 4 régions : espace marginal, la paroi axiale, l'angle axio-occlusal et la surface occlusale. La mesure moyenne de l'écart marginal était de $103,20 \pm 14,76 \mu\text{m}$ pour les couronnes coulées de CoCr, $113,36 \pm 19,10 \mu\text{m}$ pour les couronnes usinées de CoCr, $104,66 \pm 20,63 \mu\text{m}$ pour les couronnes coulées de titane et $95,75 \pm 16,11 \mu\text{m}$ pour les couronnes usinées de titane. Selon McLean et Von Fraunhofer (49), l'écart d'adaptation marginale d'une couronne peut être au maximum de $120 \mu\text{m}$ pour être acceptée cliniquement. Avec un écart de marge moyen inférieur à $120 \mu\text{m}$, les couronnes en titane coulées ou usinées sont cliniquement acceptables et montrent une meilleure moyenne que celles en CoCr selon cette étude.

-Santé gingivale : Le titane étant biocompatible et bioinerte il a une très bonne tolérance vis-à-vis de la gencive.

-Résistance mécanique et à l'usure : Comme mentionné précédemment le titane est un matériau résistant. Les éléments prothétiques fixes n'échappent pas à cette règle.

b. Inconvénients

Le principal inconvénient du titane est la difficulté à céramiser son armature. Effectivement pour cela il faut réussir à fusionner les deux matériaux et deux éléments rentrent en compte : le coefficient de dilatation thermique (aptitude d'un matériau à se déformer en fonction de la température) et la transformation allotropique à 882°C. Le coefficient de dilatation thermique de la céramique (environ $9,4 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$) est inférieur à celui du titane (environ $14 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$) aussi les deux matériaux vont se modifier différemment lors de la cuisson et fragiliser leur liaison. La cuisson de la céramique doit se faire à des températures supérieures à 900°C, or le titane va voir sa structure cristalline se modifier dès 882°C, passant d'une structure hexagonale compacte α en une structure cubique centrée β , et cela provoque des changements de volume, de surface et donc de liaison avec la céramique.

Par ailleurs, à plus de 800°C le titane va augmenter son absorption d'oxygène et d'azote ce qui fragilise sa structure et forme une couche d'oxyde qui empêche la liaison de la céramique.

Bien qu'il existe des céramiques basse fusion spécifiques pour le titane, leur liaison reste inférieure à celle obtenue sur le CoCr.

c. Comparaison avec le CoCr

Peu d'études comparatives sont sorties entre les deux matériaux.

Néanmoins nous pouvons citer l'étude de Gurel and al. (48) qui a étudié les différences d'adaptations marginales entre des couronnes coulées et usinées en CoCr et en titane. L'étude semblait mettre en évidence une absence de différences significatives au niveau des adaptations marginales entre les différents types de couronnes.

Le titane et ses alliages sont-ils une solution de remplacement pour les armatures métalliques en alliage de CoCr ? Oui grâce à leur adaptation marginale, leur résistance et leur tolérance gingivale seulement il est difficile de bien coller de la céramique par-dessus donc cela limite leur utilisation dans les couronnes céramo-métalliques. Il reste toujours difficile et coûteux de le manipuler. *In fine* on peut difficilement dire que le titane est une bonne alternative aux alliages CoCr dans le cadre des prothèses fixées car il est très coûteux et difficile à manipuler

IV. PEEK/ CFR-PEEK

1. Généralités :

De son vrai nom « Polyether Ether Ketone », le PEEK est un polymère aromatique polycyclique linéaire semi-cristallin. Le PEEK est aujourd'hui renforcé avec des fibres de carbone (on parle de CF/PEEK ou CFR/PEEK). Ce renforcement va augmenter ses propriétés mécaniques.

2. Utilisation médicale et odontologique :

Son utilisation dans le domaine médical est assez récente et il est donc peu présent. Il est surtout utilisé en chirurgie orthopédique pour des implants vertébraux ou dans des fixations de fractures osseuses.

En odontologie c'est également un matériau encore peu utilisé, mais il peut se retrouver dans des châssis métalliques, des éléments de prothèses fixées, des implants, des gouttières ou dans des éléments orthodontiques.

3. Propriétés :

-Il est biocompatible, non allergisant, résistant à l'hydrolyse et aucune toxicité n'a été prouvée *in vitro*.

-Il possède une grande résistance à la corrosion

-Son élasticité est intéressante. Effectivement, son module d'élasticité (E) est de 3-4 GPa s'il n'est pas renforcé de fibre de carbone. S'il l'est, alors son module E grimpe à 18, très proche de celui de l'émail, de la dentine et de l'os. C'est donc un avantage pour les dents supports de la prothèse car elles ne seront pas soumises à des forces supérieures à celles qu'elles peuvent supporter (à la différence des armatures métalliques comme le titane et le CoCr qui vont venir exercer des forces élevées sur les dents supports). De même, sa résistance à la traction est proche de celles de l'os, de l'émail et de la dentine.

Material	Tensile Strength (MPa)	Young's Modulus (GPa)
PEEK	80	3–4
CFR-PEEK	120	18
Cortical bone	104–121	14
Dentin	104	15
Enamel	47.5	40–83

-Il possède une faible affinité à la plaque

-Sa densité est faible : 1,32g/cm³ (1320kg/m³)

-Ses propriétés mécaniques sont faibles hormis une résistance à la rupture élevée. Le PEEK renforcé de fibres de carbone présente une résistance à la traction aux environs de 150 MPa et une résistance à la flexion qui tend vers les 230 MPa. Sa dureté Vickers de l'ordre des 150 est également très faible.

-Il est compatible avec des agents de renforcement tels que les fibres de verre et de carbone.

4. Utilisation en prothèses amovibles :

a. Avantages :

-En raison de son élasticité le PEEK pourrait réduire les contraintes sur les dents supports de crochets, sur les dents porteuses de taquets et réduirait le couple distal qui se crée sur les dents bordant un édentement. Les armatures PEEK provoquent des contraintes plus faibles sur le ligament parodontal par comparaison aux alliages CoCr ou à l'alliage Ti6Al4V (50). Selon Chen et al, il serait recommandé chez les patients présentant un support parodontal réduit.

-Une bonne précision des châssis : les armatures PEEK peuvent être faites selon plusieurs méthodes comme par CFAO ou par thermopression en utilisant les techniques conventionnelles de cire ou de résine perdue. Arnold et al (51) ont constaté que les armatures PEEK directement fraisées en CFAO présentaient une meilleure précision et un meilleur ajustement que les armatures coulées classiquement.

-Leur résistance à la rupture est élevée

-Les châssis sont légers.

-Les châssis sont non rétenteurs de plaque

-L'esthétisme des crochets peut être mis en avant. Effectivement, comme le PEEK a une couleur blanche opaque, le rendu esthétique est légèrement plus apprécié par les patients que des crochets métalliques.

b. Inconvénients :

-Le principal inconvénient est son manque de documentation clinique. Le PEEK étant un matériau récent et encore plus dans le domaine odontologique, il existe de ce fait très peu de retours sur son utilisation.

-Le second inconvénient concerne les crochets. Effectivement, selon Tannous et al. (52) leur force de rétention serait inférieure à ceux des prothèses en CoCr bien que cliniquement acceptable.

Selon Tribst et al. (53) qui a comparé les crochets entre plusieurs matériaux (on ne parlera que du titane, du CoCr et du PEEK), un taux d'échec plus important a été trouvé pour les crochets en PEEK. Il a voulu comparer les forces de rétention des crochets des différents matériaux, leur pic de contrainte lors de la phase de retrait (sur le crochet et sur l'émail de la dent support de crochet) et le taux d'échecs (sur le crochet et sur l'émail de la dent support de crochet). Et tous les éléments ont été étudiés selon 3 situations clinique de contre-dépouilles de 0,25, 0,5 et 0,75 mm.

Les résultats se trouvent dans le tableau ci-dessous :

Les forces de rétention sont plus faibles pour les crochets en PEEK dans les 3 situations de contre-dépouilles que ce soit par rapport au Titane ou à l'alliage de CoCr.

Le pic de contrainte lors de la phase de retrait est plus faible sur le crochet en PEEK et sur l'émail de la dent support de crochet néanmoins le taux d'échecs est plus important pour les crochets en PEEK.

Ils ont donc une force de rétention moindre, un taux d'échecs plus élevé mais des contraintes plus faibles sur la dent et sur le crochet.

Tribst et al.(53)

Clasp Material	Retention (mm)	Reaction (N)	Force	Stress Peak		Failure Risk	
				Clasp (MPa)	Enamel	Clasp	Enamel
PEEK (E = 3.74 GPa)	0.25	6.45		108.2	26.0	0.33	0.62
	0.5	12.95		134.6	31.1	0.39	0.74
	0.75	18.36		189.9	38.2	0.48	0.91
Titanium (E = 110 GPa)	0.25	17.81		230.9	32.2	0.07	0.76
	0.5	35.63		241.1	39.8	0.08	0.95
	0.75	53.44		252.2	45.2	0.09	1.07
CoCr (E = 220 GPa)	0.25	21.78		255.8	34.7	0.05	0.82
	0.5	43.57		267.0	41.1	0.06	0.98
	0.75	65.37		297.9	46.4	0.07	1.10

On peut préciser que les crochets en PEEK usinés ont montré une force de rétention supérieure aux crochets coulés.(54)

- Son module d'élasticité proche des tissus dentaires et osseux est un avantage (selon les conclusions de l'étude de Chen et al. (50) précédemment citée) en induisant des contraintes plus faibles pour les dents supports de crochets. Cependant au niveau de la muqueuse des contraintes plus fortes et un plus grand déplacement sur les extrémités d'édentement sont constatés pouvant entraîner des douleurs, une résorption osseuse, une défaillance de la base de la prothèse et une baisse de l'efficacité de la mastication (toujours selon les observations de Chen et al.).

-Le PEEK est mécaniquement faible. Les châssis sont donc peu résistants comparativement à des châssis en titane ou en cobalt-chrome.

c. Comparaison avec le CoCr :

La comparaison avec le CoCr est illustrée au travers du cas clinique proposé par Zoidis et al. (55). Il concerne une patiente porteuse d'une prothèse à armature en CoCr qui ne tolère plus sa prothèse. Zoidis et al. vont alors utiliser du BioHPP qui est du PEEK avec 20% de charges céramiques. Ce renforcement permet au PEEK de garder ses propriétés biologiques (biocompatibilité, résistance à la corrosion etc..) et d'augmenter ses faibles propriétés mécaniques.

La patiente présentait un édentement de classe I selon la classification de Kennedy-Applegate. Elle ne supportait pas sa prothèse à châssis CoCr à cause de son rendu esthétique, son goût et son poids.

Une prothèse avec un châssis en BioHPP a été réalisé par la méthode traditionnelle de cire perdue puis une base en résine acrylique a été ajoutée.

La patiente a été pleinement satisfaite par la prothèse à châssis en PEEK pour l'esthétisme, le poids (25% plus léger que son appareil à châssis en CoCr) et par l'absence de goût métallique. De plus elle supportait mieux les crochets qu'elle a jugé plus souples et moins traumatisants lors des phases d'insertions et de désinsertions.





Malheureusement en raison de l'absence de littérature et de données cliniques, il est difficile de penser au PEEK comme alternatif aux châssis en CoCr qui ont fait leurs preuves depuis des décennies. Il n'y a aucun retour sur la longévité des châssis en PEEK comparé à ceux en CoCr.

5. Utilisation en prothèses fixées :

a. Avantages :

-Bien que ses propriétés mécaniques sont faibles, les prothèses fixes en PEEK peuvent montrer une grande résistance à la fracture. Effectivement il a été objectivé (56) sur un bridge postérieur de 3 éléments une déformation après une force de 1200N et une fracture lors d'une force de 1383N. En partant du constat que la force de mastication postérieure est en moyenne de 870N, le PEEK présente donc une résistance suffisante.

De plus, selon des études qui portent sur la résistance à la fracture de certaines céramiques telles que la vitrocéramique au disilicate de lithium, de l'alumine ou de la zircone, les valeurs de résistance à la fracture sont inférieures à celle qu'on retrouve pour le PEEK (950N pour la vitrocéramique au disilicate de lithium, 851N pour l'alumine et entre 981-1331N pour la zircone)(57).

Le PEEK usiné par CFAO présenterait une meilleure résistance à la fracture.

On pourrait expliquer cette forte résistance à la fracture par sa capacité à absorber élastiquement l'énergie.

-Son module d'élasticité faible serait encore un avantage car selon l'étude de Dal Pivalet al. (58), qui portait sur différentes couronnes monolithiques postérieures, plus un matériau a un module d'élasticité élevé plus les contraintes de traction et de cisaillement sont fortes sur la couche de ciment de scellement ce qui augmente le risque de descellement. Le PEEK permet l'absorption des contraintes grâce à sa déformation et agit comme un protecteur contre les contraintes extérieures.

-Les armatures de prothèses fixes ont une résistance à l'usure similaire aux alliages métalliques.

-Il n'y a pas d'impact parodontaux négatifs car le PEEK n'est pas rétenteur de plaque dentaire.

-C'est un matériau facilement usinable par CFAO.

b. Inconvénients :

-La plupart des études ont conclu à une force d'adhésion faible aux composites de collage et aux ciments de scellement.(59)(60)

-les armatures de prothèse fixes en PEEK ont une faible adhésion aux céramiques et aux composites en raison de leurs performances inertes, de leur faible énergie de surface et de leur résistance à la modification de surface.

Des techniques ont été mises au point pour pallier ce problème, comme une technique de traitement au plasma, par laser ou par gravure à l'acide. Cependant une seule méthode de traitement n'est pas suffisante pour réussir à coller sur du PEEK et une combinaison de ces traitements est donc nécessaire

-Le PEEK a une couleur blanche opaque difficilement céramisable. Alors que c'était un avantage par rapport aux crochets métalliques en prothèses amovibles, pour une prothèse fixe unitaire ou plurale le rendu esthétique sera plus faible. Ci-dessous une armature de bridge en PEEK qui illustre ce rendu opaque.



-Nous avons peu de données sur l'abrasion des dents antagonistes même s'il semblerait qu'il ait une faible abrasivité vis-à-vis de l'émail.

c. Comparaison avec le CoCr :

Il n'y a que trop peu de données cliniques à ce sujet. Il est difficile de trouver une comparaison entre les éléments de prothèses fixes en CoCr et ceux en PEEK.

Pour conclure, il est difficile d'imaginer que le PEEK soit une réelle alternative aux prothèses fixes métalliques actuellement réalisées en CoCr.

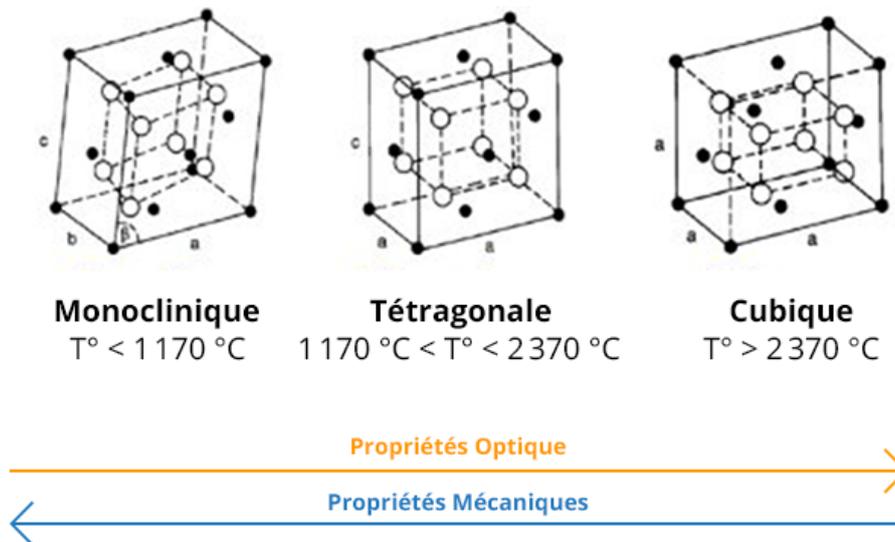
Mais dans le cadre des prothèses fixes, il existe aujourd'hui des céramiques très résistantes qui peuvent être une bonne alternative aux alliage CoCr. Nous en parlerons dans la partie suivante.

V. ZIRCON

1. Généralités

La zirconie nom couramment porté pour l'oxyde de zirconium ou le dioxyde de zirconium (ZrO_2), se présente au naturel sous la forme d'un minéral.

La zirconie va prendre trois formes cristallographiques selon la température. A température ambiante et en chauffant jusqu'à $1170^\circ C$ on obtient une forme monoclinique (forme minérale naturelle). Puis entre 1170° et $2370^\circ C$ la structure de la zirconie est tétragonale, elle deviendra cubique au-delà de cette température. Lors de la phase de refroidissement et plus particulièrement lors du passage de la phase tétragonale à monoclinique, une augmentation du volume d'environ 4 à 5% se produit ce qui est catastrophique pour les propriétés mécaniques du matériau car cela crée de fortes contraintes de compression sur le matériau. Il faut donc ajouter des stabilisants tels que CaO, MgO, Y_2O_3 ou CeO_2 pour permettre le maintien de la structure tétragonale ou cubique à température ambiante dans un état thermodynamique métastable et garantir ainsi des propriétés mécaniques maximales.



Cette transition de phase peut être intéressante pour limiter la propagation d'une fissure. Au fond d'une fissure, la concentration des contraintes de traction va faire passer les cristaux de la phase tétragonale à la phase monoclinique, créant ainsi une augmentation du volume dans la zone de fissure. Cette augmentation de volume de cristaux entourés de cristaux toujours sous forme tétragonales va créer une contrainte de compression favorable qui va empêcher la

propagation de la fissure. Cependant la transformation de la phase tétragonale à la phase monoclinique est à sens unique et si jamais une fissure réapparaît dans la même zone, ce phénomène ne pourra se reproduire. On appelle ce mécanisme le « PTT » ou « trempe par transformation de phases ». C'est l'explication de la résistance à la flexion de la zircone et sa ténacité à la rupture des plus élevées parmi les céramiques.

Le comportement mécanique des différentes zircons dépend aussi de la taille de ses grains. Des températures plus élevées et des temps de frittage plus long vont produire des grains de tailles plus importantes qu'un temps de frittage court et une température moins élevée. Une taille de grain d'environ 1 µm est considérée comme critique car elle favorise un risque de transition de phase spontanée. (61) De même si les grains sont trop fins, en dessous de 0,2 µm, il n'y aura pas de transition de phase possible, ce qui diminue la résistance à la rupture de la zircone.

2. Utilisation médicale et odontologique

Il n'y a que peu d'utilisations médicales de la zircone. En effet, ce matériau est présent uniquement dans le domaine odontologique pour la réalisation de couronnes unitaires ou multiples. La zircone a bien été utilisée en chirurgie orthopédique pour remplacer des têtes fémorales dans les années 80 mais son utilisation a drastiquement chuté suite à une série d'échecs.

3. Propriétés des différentes zircons disponibles :

Les différents types de zircone ont plus ou moins les mêmes propriétés. Elles sont principalement connues pour leurs propriétés mécaniques élevées qui sont supérieures à toutes les autres céramiques utilisées en odontologie. On estime une résistance à la flexion de 900-1200 Mpa, une résistance à la compression de 2000 Mpa, une ténacité à la rupture de 6^{10} MPa/m² et des charges de ruptures allant parfois jusqu'à 4100 N (62)

Par comparaison à l'alumine ou au disilicate de lithium, la zircone possède de meilleurs résultats en tous points.

Outre ses bonnes propriétés mécaniques, la zircone n'est pas cytotoxique, ne favorise pas l'adhésion bactérienne et n'a pas de potentiel de corrosion.

Comme vu précédemment, pour maintenir la zirconie avec une structure tétragonale il faut ajouter des stabilisants. Selon ceux qu'on ajoute on obtient différentes zirconies.

-3Y-TZP : Zirconie avec ajout de 3% en moles d'yttria. C'est la zirconie la plus utilisée en odontologie. Elle présente d'excellentes propriétés mécaniques. Elles sont composées à 100% de cristaux en phase tétragonale. Malheureusement leur rendu esthétique est très faible. Et c'est dans l'optique de l'améliorer que de nouvelles zirconies ont été introduites avec un apport plus fort en yttria.

-4Y-TZP : Zirconie avec ajout de 4% en moles d'yttria.

Cette zirconie possède 75% de ses cristaux en phase tétragonale et 25% en phase cubique. Cela aboutit à une augmentation de ses caractéristiques esthétiques mais à une baisse des propriétés mécaniques.

-5Y-TZP : Zirconie avec ajout de 5% en moles d'yttria.

Cette zirconie possède 50% de ses cristaux en phase tétragonale et 50% en phase cubique. C'est la plus esthétique des zirconies mais qui possède les moins bonnes caractéristiques mécaniques.

-Mg-PSZ : Le stabilisant est le MgO entre 8 et 10% en moles. Ce n'est pas un matériau très utilisé en odontologie à cause de sa porosité, de sa grande taille de grain (30 à 60 μm) de sa faible stabilité, d'une tendance à l'usure et de ses propriétés mécaniques plus faibles que les autres.

-ZTA : Ce sont des grains de zirconie qui sont dispersés dans une matrice d'alumine. Peu d'intérêt pour l'odontologie.

4. La zircone en laboratoire

Les couronnes sont fabriquées principalement par usinage d'un bloc selon 2 méthodes qui sont : l'usinage doux avec des ébauches pré-frittées et l'usinage dur avec des ébauches entièrement frittées.

Le procédé favori des fabricants est l'usinage doux. Le principe est de fraiser des ébauches qui ont été pré-frittées. Ces ébauches dites « à cru » sont réalisées par un compactage de poudre de zircone. Le traitement à une température de pré-frittage appropriée à la zircone est crucial car ce facteur affecte la dureté, l'usinabilité et la rugosité des flans. Ce traitement est connu pour produire des noyaux très stables contenant une quantité significative de zircone tétragonale avec des surfaces pratiquement exemptes de phase monoclinique.

L'usinage dur quant à lui utilise des blocs de zircone frittés de manière dense par un procédé de pressage isostatique à chaud (1400-1500°). Les blocs sont très durs, denses et homogènes.

Après la formation du bloc de zircone, ils vont être fraisés à la forme souhaitée en utilisant des fraiseuses puissantes et résistantes avec des outils diamantés.



Alors quelle est la technique la plus appropriée pour obtenir le meilleur résultat ?

Les études comparatives donnent des résultats controversés, cependant, les deux usinages vont donner des zircons avec une forte résistance à la rupture et à la flexion (63). L'usinage dur prend plus de temps et nécessite des dispositifs de coupes qui doivent être très résistants à l'usure.

Dans les deux cas, les chapes en zircon ont une grande précision d'ajustement comprise entre 0 et 74 μm .(61). Ces valeurs permettent de conclure que les chapes zircons, peu importe leur méthode d'usinage, présentent des espaces marginaux et internes cliniquement acceptables puisqu'on rappelle qu'il ne faut pas dépasser une précision d'ajustement de 120 μm .

5. La zircon en prothèses fixées :

Pour de la prothèse fixée unitaire ou multiple, nous pouvons utiliser des couronnes en zircon monolithique ou de la zircon stratifiée.

a. Zircon monolithique :

Elle correspond aux couronnes formées d'un seul bloc de Zircon. Selon le type de zircon (3y-TZP,4y-TZP ou 5y-TZP) les propriétés mécaniques et l'esthétisme diffèrent. Cependant les couronnes en zircon monolithique restent tout de même assez opaques et sont donc peu conseillées pour des restaurations antérieures. En revanche elles sont idéales pour des restaurations postérieures puisque leurs propriétés mécaniques sont idéales pour résister aux cycles de mastication.

Possèdent-elles une bonne adaptation marginale ?

Une étude de Falahchai et al. de 2021 (64), étudiant l'adaptation marginale *in vitro* de 11 couronnes en zircon monolithique selon une technique d'empreinte par polyvinylsiloxane et 11 autres couronnes selon une technique d'empreinte numérique, montre une adaptation marginale moyenne de 74 μm pour les couronnes selon les empreintes par polyvinylsiloxane et de 70 μm selon les empreintes numériques.

Pour aller plus loin, une méta-analyse parue en 2021 (65), a voulu comparer l'adaptation marginale de couronnes en zircon monolithique selon une technique d'empreinte

conventionnelle et selon une technique d’empreinte numérique. Elle met en avant de meilleurs résultats pour les couronnes faites via des empreintes numériques.

Cependant, la zircone étant un matériau possédant des propriétés mécaniques et une dureté élevée, il est juste de se demander s’il n’existerait pas une usure prématurée des dents antagonistes aux dents porteuses de ces couronnes. Plusieurs études démontrent qu’il n’existe pas d’usure prématurée : Une étude de 2018 (66), comparant 16 couronne en zircone contre 14 couronnes céramo-métalliques ne montre aucune différence significative dans l’usure de l’email antagoniste 1 an après.

D’autres études établissent même une usure de l’email antagoniste moindre pour les couronnes en zircone comparativement aux couronnes céramo-métalliques.

Ainsi, une étude de Mundhe K et al. (67) a mesuré après un an la différence d’usure de l’email face à une couronne céramo-métallique, une couronne zircone ou de l’email. Pour les couronnes céramo-métalliques elle conclut à une usure de $69,20 \pm 4,10 \mu\text{m}$ pour les prémolaires et de $179,70 \pm 8,09 \mu\text{m}$ pour les molaires, alors que pour les couronnes en zircone, elle était de $42,10 \pm 4,30 \mu\text{m}$ pour les prémolaires et $127,00 \pm 5,03 \mu\text{m}$ pour les molaires. L’usure occlusale de l’email naturel opposé à l’email naturel était de $17,30 \pm 1,88 \mu\text{m}$ dans la région prémolaire et de $35,10 \pm 2,60 \mu\text{m}$ dans la région molaire.

De même une étude de 2021 (68) montre des chiffres similaires avec une usure moyenne de l’email contre l’email de $14,8 \pm 1,3 \mu\text{m}$, l’email contre la céramo-métallique de $87,1 \pm 18,3 \mu\text{m}$ et l’email contre la zircone monolithique était de $59,4 \pm 13,6 \mu\text{m}$.

b. Zircone stratifiée :

La zircone stratifiée correspond aux couronnes avec une chape en zircone recouverte par un maquillage en céramique.

Selon plusieurs fabricants l'épaisseur minimale d'une chape zircone doit être de 0,5 mm afin d'éviter une potentielle déformation (69).

L'objectif des couronnes en zircone stratifiées est de remplacer les couronnes céramo-métalliques car leur rendu esthétique est nettement supérieur à celui des couronnes en zircone monolithique. Plusieurs études concluent en plus à une longévité similaire pour les deux types de couronnes.

En 2009, cinquante-neuf patients nécessitant soixante-seize couronnes sur des prémolaires et molaires ont été inclus dans l'étude de Sailer (70) visant à étudier la survie mécanique et des critères biologiques (profondeur de poche parodontale, niveau d'attache, contrôle de plaque, saignement au sondage) entre des couronnes zircone-céramiques et céramo-métalliques. A 3 ans 100% des couronnes des 2 groupes étaient toujours bien adaptées et aucune différence biologique n'a été démontrée entre les deux groupes. Un écaillage mineur est cependant mis en avant sur 24% des couronnes en armature zircone contre 19,4% pour celles avec une armature métallique.

Une autre étude(71) parue en 2018 a étudié sur 10 ans la survie de couronnes zircone-céramiques par rapport à des couronnes céramo-métalliques. Elle conclut à un taux de survie de 91,3% pour le groupe zircone-céramique contre 100% pour les couronnes céramo-métalliques. De plus elle démontre un taux plus élevé de fracture majeure de la céramique cosmétique chez le groupe zircone-céramique. Cependant elle conclut qu'à 10 ans le taux de survie est similaire entre les deux groupes.

Pour conclure, la zircone est une solution intéressante pour remplacer les couronnes métalliques dans les secteurs postérieurs au vu de leurs propriétés mécaniques et biologiques.

En ce qui concerne les secteurs antérieurs, plus esthétiques, il existe une possibilité de venir stratifier de la céramique sur une armature en zircone et offrir ainsi un meilleur rendu. Toutefois, dans ces localisations, des céramiques très esthétiques avec de moins bonnes propriétés mécaniques peuvent être utilisées pour ces restaurations antérieures.

Enfin, les critères de choix du type de restauration sont aussi à remettre dans le contexte du 100% santé car une couronne zircone est plus coûteuse qu'une couronne métallique.

VI. CONCLUSION

A l'heure actuelle il n'existe toujours pas de communiqué de décisions de la part des autorités Française ou Européenne sur la probable interdiction future des alliages cobalt-chrome.

Dans le cadre de la prothèse amovible il est difficile d'imaginer le PEEK prendre le relais des alliages cobalt-chrome car en plus d'être un matériau moins résistant que les alliages cobalt-chrome, il n'y a pas suffisamment de recul sur leur utilisation clinique.

Pour les alliages de titane c'est surtout la mise en place d'un processus fabrication simple qui est plus complexe. La réalisation des armatures des prothèses amovibles en titane est difficile et même si aujourd'hui ceci est possible dans de bonnes conditions, elle nécessite un équipement spécialisé coûteux. Elle pourrait cependant être une très bonne alternative car ces alliages possèdent d'excellentes propriétés mécaniques et ont déjà fait leurs preuves cliniquement.

Pour la prothèse fixée unitaire ou plurale, l'option la plus intéressante actuellement serait la zircone. Elle a d'excellentes propriétés mécaniques, une conception aisée et nous avons un bon recul clinique. Seul son prix est plus élevé que celui d'un élément fixé métallique et dans le cadre de la loi 100% santé cela aurait un impact sur les dépenses des mutuelles.

Une déclaration rendue publique en juin 2021 par la VDDI (association de l'industrie dentaire Allemande), réunissant plusieurs grands industriels du domaine des matériaux dentaires (BEGO Bremer Goldschlägerei Wilh. Herbst GmbH & Co. KG, Dentaurum GmbH & Co. KG, Dentsply Sirona, Kulzer GmbH, Institut Straumann AG) conclut qu'il n'y a pas d'alternatives possibles aux alliages cobalt-chrome en odontologie.

De plus, selon eux il n'existe pas de risque de toxicité dû à l'abrasion et à la corrosion du cobalt. Les valeurs retrouvées lors de l'abrasion des prothèses à armature en cobalt-chrome causée par la mastication sont bien inférieures à celles tolérée par l'organisme. L'abrasion due à la mastication relâcherait quotidiennement 0,034 µg/j de cobalt, or l'apport quotidien tolérable se situe entre 5 µg et 82 µg.

Pour la corrosion, le matériau doit répondre à la norme ISO 22674 avec un test d'immersion statique pour juger de la résistance à la corrosion. La valeur la plus élevée est de 200 µg/cm² sur

sept jours. Les alliages cobalt-chrome ont une valeur de libération d'ions qui varient entre 0,5 et 20 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ sur sept jours.

On peut ainsi conclure qu'il est peu probable que les alliages cobalt-chrome soient interdits d'utilisation d'ici 2025 au vu du manque de preuve de leur toxicité et des inconvénients des alternatives disponibles.

VII. BIBLIOGRAPHIE

1. Scharf B, Clement CC, Zolla V, Perino G, Yan B, Elci SG, et al. Molecular analysis of chromium and cobalt-related toxicity. *Sci Rep.* 17 juill 2014;4:5729.
2. McGregor DB, Baan RA, Partensky C, Rice JM, Wilbourn JD. Evaluation of the carcinogenic risks to humans associated with surgical implants and other foreign bodies — a report of an IARC Monographs Programme Meeting. *European Journal of Cancer.* 1 févr 2000;36(3):307-13.
3. Vaicelyte A, Janssen C, Le Borgne M, Grosogeat B. Cobalt–Chromium Dental Alloys: Metal Exposures, Toxicological Risks, CMR Classification, and EU Regulatory Framework. *Crystals.* déc 2020;10(12):1151.
4. Classification system for cast alloys. Council on Dental Materials, Instruments, and Equipment. *J Am Dent Assoc.* nov 1984;109(5):766.
5. Al Jabbari YS. Physico-mechanical properties and prosthodontic applications of Co-Cr dental alloys: a review of the literature. *J Adv Prosthodont.* 2014;6(2):138-45.
6. Körber E, Lehmann K, Pangidis C. [Control studies on periodontal and periodontal-gingival retention of partial prosthesis]. *Dtsch Zahnarztl Z.* févr 1975;30(2):77-84.
7. Vermeulen AH, Keltjens HM, van't Hof MA, Kayser AF. Ten-year evaluation of removable partial dentures: survival rates based on retreatment, not wearing and replacement. *J Prosthet Dent.* sept 1996;76(3):267-72.
8. Bates JF. Studies related to the fracture of partial dentures; flexural fatigue of a cobalt-chromium alloy. *Br Dent J.* 15 juin 1965;118:532-7.
9. Dharmar S, Rathnasamy RJ, Swaminathan TN. Radiographic and metallographic evaluation of porosity defects and grain structure of cast chromium cobalt removable partial dentures. *J Prosthet Dent.* avr 1993;69(4):369-73.
10. Lewis AJ. Radiographic evaluation of porosities in removable partial denture castings. *J Prosthet Dent.* mars 1978;39(3):278-81.
11. Eisenburger M, Addy M. Radiological examination of dental castings -- a review of the method and comparisons of the equipment. *J Oral Rehabil.* juill 2002;29(7):609-14.
12. Jang KS, Youn SJ, Kim YS. Comparison of castability and surface roughness of commercially pure titanium and cobalt-chromium denture frameworks. *J Prosthet Dent.* juill 2001;86(1):93-8.
13. Yeung AL, Lo EC, Chow TW, Clark RK. Oral health status of patients 5-6 years after placement of cobalt-chromium removable partial dentures. *J Oral Rehabil.* mars 2000;27(3):183-9.
14. Chandler JA, Brudvik JS. Clinical evaluation of patients eight to nine years after placement of removable partial dentures. *J Prosthet Dent.* juin 1984;51(6):736-43.
15. Cross-sectional study of the periodontal status of removable partial denture patients - PubMed [Internet]. [cité 9 août 2022]. Disponible sur: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/2785594/>
16. Budtz-Jørgensen E, Isidor F. A 5-year longitudinal study of cantilevered fixed partial dentures compared with removable partial dentures in a geriatric population. *J Prosthet Dent.* juill 1990;64(1):42-7.
17. Liniauskiene K, Malinauskiene L, Blažienė A. Metals Are Important Contact Sensitizers: An Experience from Lithuania. *Biomed Res Int.* 2017;2017:3964045.
18. Olms C, Yahiaoui-Doktor M, Remmerbach TW. Contact allergies to dental material. *Swiss Dent J.* 1 juill 2019;129(7-8):571-9.
19. Assessment of corrosion resistance of cast cobalt- and nickel-chromium dental alloys in acidic environments - Sven Mercieca, Malcolm Caligari Conti, Joseph Buhagiar, Josette Camilleri, 2018 [Internet]. [cité 18 févr 2022]. Disponible sur:

<https://journals.sagepub.com/doi/full/10.5301/jabfm.5000383>

20. Posada OM, Gilmour D, Tate RJ, Grant MH. CoCr wear particles generated from CoCr alloy metal-on-metal hip replacements, and cobalt ions stimulate apoptosis and expression of general toxicology-related genes in monocyte-like U937 cells. *Toxicology and Applied Pharmacology*. 15 nov 2014;281(1):125-35.
21. Madl AK, Kovoichich M, Liong M, Finley BL, Paustenbach DJ, Oberdörster G. Toxicology of wear particles of cobalt-chromium alloy metal-on-metal hip implants Part II: Importance of physicochemical properties and dose in animal and in vitro studies as a basis for risk assessment. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*. 1 juill 2015;11(5):1285-98.
22. Grosgeat B. Alliages dentaires cobalt-chrome : compatibilité entre le cadre réglementaire européen et la convention nationale ? [Internet]. *L'Information Dentaire*. 2021 [cité 18 févr 2022]. Disponible sur: <https://www.information-dentaire.fr/actualites/alliages-dentaires-cobalt-chrome-compatibilite-entre-le-cadre-reglementaire-europeen-et-la-convention-nationale/>
23. Rusu LC, Bor CM, Codru A, Podariu A, Baderca F, Solovan C, et al. The cytotoxicity of dental alloys studied on cell culture. :5. *Rom J Morphol Embryol* 2014, 55(1):111–115
24. Yan T. The study of cytocompatibility of Co-Cr alloy and Ti alloy. *Tianjin Medical Journal*. 2015;526-8.
25. Kronenberger H, Schröter U, Meier-Sydow J. [Results of a questionnaire survey of pulmonary complaints of dental technicians: effect of the duration of occupational activity (total exposure time)]. *Pneumologie*. févr 1990;44 Suppl 1:247-9.
26. Choudat D. Occupational lung diseases among dental technicians. *Tuber Lung Dis*. avr 1994;75(2):99-104.
27. Cimrin A, Kömüs N, Karaman C, Tertemiz KC. Pneumoconiosis and work-related health complaints in Turkish dental laboratory workers. *Tuberk Toraks*. 2009;57(3):282-8.
28. Bilski B, Połczyńska M. [Specific occupational hazards and their health effects among dental technicians]. *Med Pr*. 2005;56(1):49-54.
29. Selden A, Sahle W, Johansson L, Sorenson S, Persson B. Three cases of dental technician's pneumoconiosis related to cobalt-chromium-molybdenum dust exposure. *Chest*. mars 1996;109(3):837-42.
30. Osman RB, Swain MV. A Critical Review of Dental Implant Materials with an Emphasis on Titanium versus Zirconia. *Materials*. mars 2015;8(3):932-58.
31. Gil FJ, Fernández E, Manero JM, Planell JA, Sabria J, Cortada M, et al. A Study of the Abrasive Resistance of Metal Alloys with Applications in Dental Prosthetic Fixators. *Bio-Medical Materials and Engineering*. 1995;5(3):161-7.
32. Iijima D, Yoneyama T, Doi H, Hamanaka H, Kurosaki N. Wear properties of Ti and Ti-6Al-7Nb castings for dental prostheses. *Biomaterials*. 1 avr 2003;24(8):1519-24.
33. Ohkubo C, Sato Y, Nishiyama Y, Suzuki Y. Titanium removable denture based on a one-metal rehabilitation concept. *Dent Mater J*. 26 sept 2017;36(5):517-23.
34. Takayama Y, Takishin N, Tsuchida F, Hosoi T. Survey on use of titanium dentures in Tsurumi University Dental Hospital for 11 years. *J Prosthodont Res*. avr 2009;53(2):53-9.
35. Tokue A, Hayakawa T, Ohkubo C. Fatigue resistance and retentive force of cast clasps treated by shot peening. *J Prosthodont Res*. juill 2013;57(3):186-94.
36. Shear bond strengths of polymethyl methacrylate to cast titanium and cobalt-chromium frameworks using five metal primers - PubMed [Internet]. [cité 16 août 2022]. Disponible sur: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/10633022/>
37. Rasperini G, Maglione M, Cocconcelli P, Simion M. In vivo early plaque formation on pure titanium and ceramic abutments: a comparative microbiological and SEM analysis. *Clin Oral Implants Res*. déc 1998;9(6):357-64.

38. Ichikawa T, Hirota K, Kanitani H, Miyake Y, Matsumoto N. In vitro adherence of *Streptococcus constellatus* to dense hydroxyapatite and titanium. *J Oral Rehabil.* févr 1998;25(2):125-7.
39. Shiraiwa M, Goto T, Yoshinari M, Koyano K, Tanaka T. A study of the initial attachment and subsequent behavior of rat oral epithelial cells cultured on titanium. *J Periodontol.* août 2002;73(8):852-60.
40. Scarano A, Piattelli M, Vrespa G, Caputi S, Piattelli A. Bacterial adhesion on titanium nitride-coated and uncoated implants: an in vivo human study. *J Oral Implantol.* 2003;29(2):80-5.
41. Ohkubo C, Hanatani S, Hosoi T. Present status of titanium removable dentures--a review of the literature. *J Oral Rehabil.* sept 2008;35(9):706-14.
42. Kim D, Park C, Yi Y, Cho L. Comparison of cast Ti-Ni alloy clasp retention with conventional removable partial denture clasps. *J Prosthet Dent.* avr 2004;91(4):374-82.
43. Rodrigues RCS, Ribeiro RF, de Mattos M da GC, Bezzon OL. Comparative study of circumferential clasp retention force for titanium and cobalt-chromium removable partial dentures. *J Prosthet Dent.* sept 2002;88(3):290-6.
44. Bridgeman JT, Marker VA, Hummel SK, Benson BW, Pace LL. Comparison of titanium and cobalt-chromium removable partial denture clasps. *J Prosthet Dent.* août 1997;78(2):187-93.
45. Katsoulis J, Fischer J, Huber S, Balmer S, Mericske-Stern R. [Titanium-alloy vs. CoCr-alloy in removable partial dentures--a clinical study]. *Schweiz Monatsschr Zahnmed.* 2008;118(11):1040-6.
46. Mori T, Togaya T, Jean-Louis M, Yabugami M. Titanium for removable dentures. I. Laboratory procedures. *J Oral Rehabil.* mai 1997;24(5):338-41.
47. Au AR, Lechner SK, Thomas CJ, Mori T, Chung P. Titanium for removable partial dentures (III): 2-year clinical follow-up in an undergraduate programme. *J Oral Rehabil.* nov 2000;27(11):979-85.
48. Gurel K, Toksavul S, Toman M, Tamac E. In vitro marginal and internal adaptation of metal-ceramic crowns with cobalt-chrome and titanium framework fabricated with CAD/CAM and casting technique. *Niger J Clin Pract.* juin 2019;22(6):812-6.
49. McLean JW, von Fraunhofer JA. The estimation of cement film thickness by an in vivo technique. *Br Dent J.* 3 août 1971;131(3):107-11.
50. Chen X, Mao B, Zhu Z, Yu J, Lu Y, Zhang Q, et al. A three-dimensional finite element analysis of mechanical function for 4 removable partial denture designs with 3 framework materials: CoCr, Ti-6Al-4V alloy and PEEK. *Sci Rep.* 27 sept 2019;9(1):13975.
51. Negm EE, Aboutaleb FA, Alam-Eldein AM. Virtual Evaluation of the Accuracy of Fit and Trueness in Maxillary Poly(etheretherketone) Removable Partial Denture Frameworks Fabricated by Direct and Indirect CAD/CAM Techniques. *J Prosthodont.* août 2019;28(7):804-10.
52. Tannous F, Steiner M, Shahin R, Kern M. Retentive forces and fatigue resistance of thermoplastic resin clasps. *Dent Mater.* mars 2012;28(3):273-8.
53. Tribst JPM, Dal Piva AM de O, Borges ALS, Araújo RM, da Silva JMF, Bottino MA, et al. Effect of different materials and undercut on the removal force and stress distribution in circumferential clasps during direct retainer action in removable partial dentures. *Dent Mater.* févr 2020;36(2):179-86.
54. Muhsin SA, Wood DJ, Johnson A, NunoSerenio, Hatton 2Paul V. Effects of Novel Polyetheretherketone (PEEK) Clasp Design on Retentive Force at Different Tooth Undercuts. *Journal of Oral and Dental Research [Internet].* 2018 [cité 22 août 2022];5(2). Disponible sur: <https://www.iasj.net/iasj/article/150485>
55. Zoidis P, Papathanasiou I, Polyzois G. The Use of a Modified Poly-Ether-Ether-

- Ketone (PEEK) as an Alternative Framework Material for Removable Dental Prostheses. A Clinical Report. *Journal of Prosthodontics*. 2016;25(7):580-4.
56. Stawarczyk B, Beuer F, Wimmer T, Jahn D, Sener B, Roos M, et al. Polyetheretherketone-a suitable material for fixed dental prostheses? *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*. oct 2013;101(7):1209-16.
 57. Beuer F, Steff B, Naumann M, Sorensen JA. Load-bearing capacity of all-ceramic three-unit fixed partial dentures with different computer-aided design (CAD)/computer-aided manufacturing (CAM) fabricated framework materials. *Eur J Oral Sci*. août 2008;116(4):381-6.
 58. Dal Piva AM de O, Tribst JPM, Borges ALS, Souza RO de AE, Bottino MA. CAD-FEA modeling and analysis of different full crown monolithic restorations. *Dent Mater*. sept 2018;34(9):1342-50.
 59. Stawarczyk B, Taufall S, Roos M, Schmidlin PR, Lümekemann N. Bonding of composite resins to PEEK: the influence of adhesive systems and air-abrasion parameters. *Clin Oral Investig*. mars 2018;22(2):763-71.
 60. Stawarczyk B, Keul C, Beuer F, Roos M, Schmidlin PR. Tensile bond strength of veneering resins to PEEK: impact of different adhesives. *Dent Mater J*. 2013;32(3):441-8.
 61. Zarone F, Russo S, Sorrentino R. From porcelain-fused-to-metal to zirconia: clinical and experimental considerations. *Dent Mater*. janv 2011;27(1):83-96.
 62. Sundh A, Molin M, Sjögren G. Fracture resistance of yttrium oxide partially-stabilized zirconia all-ceramic bridges after veneering and mechanical fatigue testing. *Dent Mater*. mai 2005;21(5):476-82.
 63. Guazzato M, Proos K, Quach L, Swain MV. Strength, reliability and mode of fracture of bilayered porcelain/zirconia (Y-TZP) dental ceramics. *Biomaterials*. sept 2004;25(20):5045-52.
 64. Falahchai M, Babae Hemmati Y, Neshandar Asli H, Emadi I. Marginal gap of monolithic zirconia endocrowns fabricated by using digital scanning and conventional impressions. *J Prosthet Dent*. févr 2021;125(2):325.e1-325.e5.
 65. Tabesh M, Nejatidanesh F, Savabi G, Davoudi A, Savabi O, Mirmohammadi H. Marginal adaptation of zirconia complete-coverage fixed dental restorations made from digital scans or conventional impressions: A systematic review and meta-analysis. *J Prosthet Dent*. avr 2021;125(4):603-10.
 66. Esquivel-Upshaw JF, Kim MJ, Hsu SM, Abdulhameed N, Jenkins R, Neal D, et al. Randomized clinical study of wear of enamel antagonists against polished monolithic zirconia crowns. *J Dent*. janv 2018;68:19-27.
 67. Mundhe K, Jain V, Pruthi G, Shah N. Clinical study to evaluate the wear of natural enamel antagonist to zirconia and metal ceramic crowns. *J Prosthet Dent*. sept 2015;114(3):358-63.
 68. Deval P, Tembhrune J, Gangurde A, Chauhan M, Jaiswal N, Tiwari DK. A Clinical Comparative Evaluation Of The Wear Of Enamel Antagonist To Monolithic Zirconia And Metal-Ceramic Crowns. *Int J Prosthodont*. déc 2021;34(6):744-51.
 69. Denry I, Kelly JR. State of the art of zirconia for dental applications. *Dent Mater*. mars 2008;24(3):299-307.
 70. Sailer I, Gottnerb J, Kanelb S, Hammerle CHF. Randomized controlled clinical trial of zirconia-ceramic and metal-ceramic posterior fixed dental prostheses: a 3-year follow-up. *Int J Prosthodont*. déc 2009;22(6):553-60.
 71. Sailer I, Balmer M, Hüsler J, Hämmerle CHF, Känel S, Thoma DS. 10-year randomized trial (RCT) of zirconia-ceramic and metal-ceramic fixed dental prostheses. *J Dent*. sept 2018;76:32-9.

NANTES UNIVERSITÉ
UNITÉ DE FORMATION ET DE RECHERCHE D'ODONTOLOGIE

Vu le Président du Jury,

VU ET PERMIS D'IMPRIMER

Vu le Doyen,

Pr Assem SOUEIDAN

LEBEAULT (Martin) – Quelles alternatives actuelles aux alliages cobalt-chrome en odontologie ? 53 f. ; 16 ill. ; 71 ref. (Thèse : Chir dent ; Nantes ; 2023)

RÉSUMÉ :

Depuis 2017, le comité d'évaluation des risques (CER) de l'Agence Européenne des produits Chimiques (ECHA) étudie le cas du cobalt car de récentes études ont mis en avant une probable toxicité de celui-ci pour l'organisme. Ainsi, depuis 2021, le cobalt a vu sa classification CMR évoluer et rentre ainsi dans le cadre des restrictions du règlement REACH mis en place en 2006 par l'Union Européenne. Cette nouvelle classification amènerait à une probable interdiction de l'utilisation du cobalt pour les dispositifs médicaux d'ici 2025. L'objectif de cette thèse est de mettre en avant les alternatives qui sont actuellement à notre disposition pour remplacer l'alliage cobalt-chrome dans la réalisation des prothèses dentaires.

RUBRIQUE DE CLASSEMENT :

Prothèse Dentaire

MOTS CLEFS MESH :

Prothèse dentaire - Denture

Cobalt-chrome - Alloys, Chromium-Cobalt

Toxicité - Toxicity

JURY:

Président : Professeur LE GUEHENNEC Laurent

Assesseur : Docteur BLERY Pauline

Assesseur : Docteur SERISIER Samuel

Assesseur : Docteur CLOUET Roselyne

Invité : Docteur LE BARS Pierre

Directeur de thèse : Professeur LE GUEHENNEC Laurent