



HAL
open science

Emballage de la zircone Y-TZP : les interactions à l'interface peuvent-elles expliquer la prévalence de l'écaillage?

Boris Jakubowicz-Kohen

► To cite this version:

Boris Jakubowicz-Kohen. Emballage de la zircone Y-TZP : les interactions à l'interface peuvent-elles expliquer la prévalence de l'écaillage?. Autre. Université Paris-Nord - Paris XIII, 2019. Français. NNT : 2019PA131087 . tel-03335680

HAL Id: tel-03335680

<https://theses.hal.science/tel-03335680>

Submitted on 6 Sep 2021

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.

N° attribué par la bibliothèque

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Thèse

**Pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS 13**

Discipline :
Génie biologique et médical

Présentée et soutenue publiquement
par

Monsieur Boris JAKUBOWICZ KOHEN

Le 10 décembre 2019

Sujet de la thèse :

**EMAILLAGE DE LA ZIRCONNE Y-TZP : LES INTERACTIONS A
L'INTERFACE PEUVENT-ELLES EXPLIQUER LA PREVALENCE
DE L'ECAILLAGE ?**

Directeur de thèse

Jean-Pierre ATTAL MCU-PH, HDR, Université Paris-Descartes

Jury

Laurence JORDAN	PU-PH, Université Paris-Diderot	Rapporteuse
Pierre MILLET	PU-PH, Université de Reims-Champagne-Ardenne	Rapporteur
Elisabeth DURSUN	PU-PH, Université Paris-Descartes	Examinatrice
Bernardin MAWUSSI	PU, Université Paris 13	Examinateur
Basile GRAMMATICOS	DR-em, INSERM	Examinateur
Laurent TAPIE	MCF, HDR, Université Paris 13	Examinateur
Nelly PRADELLE	MCU-PH, HDR, Université Paris-Diderot	Examinatrice

Dédicace

A ma famille, Alice, Armand et Fabrice pour leur gentillesse et leur grande tolérance.

A mon grand-père Salomon pour m'avoir donné l'envie de comprendre.

A celui qui est à l'origine du point d'inflexion de ma vie de dentiste, mon mentor et ami, mon camarade aussi pour reprendre son expression, Jean-Claude.

Remerciements

En premier lieu, je tiens à remercier les membres du jury pour le temps qu'ils m'ont consacré et la bienveillance de leurs suggestions de dernière minute.

Il est également de tradition de remercier celles et ceux qui ont contribué à ce projet. Le trajet sinueux qu'il a emprunté ainsi que sa durée rendent cet exercice bien plus difficile que celui de la rédaction du mémoire lui-même. Question de mémoire... justement ! Mes amis, vous y avez tous contribué, mais vous qui me connaissez bien savez que j'oublie tout et j'espère donc, qu'avec beaucoup de bienveillance, vous me pardonneriez de ne pas vous citer ici.

Je tiens cependant à remercier ceux qui m'ont poussé à ne pas abandonner :

- L'équipe du laboratoire de biomatériaux URB2i qui m'a soutenu sans défaillir pendant ce long trajet et sans qui je n'en aurais jamais vu la fin. Une pensée plus personnelle pour Jean-Pierre, Laurent, Claudine, Stéphane et Anaïs.
- L'équipe du Centre de référence des maladies rares de l'Hôpital Rothschild et en particulier, Stéphane, Laurence, Marie-Laure, Muriel, Brigitte, Pascal et Benjamin.

Evidemment, je tiens à remercier Michaël et Amélie, à l'origine de ce projet, qui m'ont fait découvrir la recherche scientifique et avec qui j'ai passé de très bons moments. Je regrette leur absence.

Un dernier mot pour Emma et son exceptionnel travail de relecture.

Glossaire

Contrôleur PID : Contrôleur permettant de réguler une variable mesurée en fonction d'une consigne. Ici, on contrôle la température du four. PID signifie Proportionnelle, Intégrale, Dérivée et fait référence au modèle mathématique utilisé dans le dispositif.

CTE : *coefficient of thermal expansion*, ou coefficient de dilatation thermique en Français.

Extrados : face supérieure d'une structure arquée. En dentisterie, correspond à la partie externe d'une prothèse, par opposition à l'intrados qui correspond à la partie interne.

Frittage : agglomération d'une poudre par chauffage sans atteinte du point de fusion.

Métastable : se dit d'un élément figé dans une phase normalement instable, mais qui peut être considérée comme stable sur une période de temps limitée. Ex. le diamant est une forme métastable du carbone.

Polymorphique : matériau pouvant prendre plusieurs formes cristallines, le plus souvent en fonction des conditions de température et de pression.

Tf : température de fusion, correspondant à la perte de cohésion cristalline sous l'effet de l'agitation thermique.

Tg : température de transition vitreuse, correspondant au début de la mobilité des molécules au sein d'un matériau amorphe.

Tribochimique : procédé permettant la modification de la nature chimique d'une surface par projection de matière. En dentaire, on génère un dépôt de silice par sablage de grains d'alumine recouverts de silice. Cette dernière, sous l'effet de l'énergie cinétique, vient s'agréger à la surface sablée.

Table des matières

1	Introduction	8
2	L'écaillage : état de l'art	12
2.1	<i>Principes généraux de réalisation d'une prothèse dentaire</i>	12
2.1.1	Les restaurations céramo-métalliques :	12
2.1.2	La zircone, alternative au métal et aux procédés céramo-métalliques	21
2.1.3	Problématique clinique : l'écaillage	31
2.2	<i>Etudes du phénomène d'écaillage et hypothèses formulées</i>	37
2.2.1	Caractérisation de l'écaillage	37
2.2.2	Défaut de conception de l'infrastructure	38
2.2.3	Défaut de préparation de la surface de l'infrastructure	40
2.2.4	Incompatibilité entre la céramique cosmétique et l'infrastructure	41
2.3	<i>Origine des contraintes résiduelles</i>	44
2.3.1	Influence du matériau constituant l'armature	44
2.3.2	Influence de l'épaisseur de céramique cosmétique sur les contraintes résiduelles	46
2.3.3	Influence du refroidissement	48
2.3.4	Influence de l'écart de coefficient de dilatation thermique sur les contraintes résiduelles	49
3	Etude de l'influence des propriétés thermomécaniques sur les contraintes résiduelles	53
3.1	<i>Matériel et méthodes</i>	54
3.1.1	Céramiques d'émaillage	54
3.1.2	Caractérisation par dilatométrie	54
3.1.3	Préparation des échantillons	55
3.1.4	Méthode de mesure par trou incrémental	58
3.2	<i>Résultats</i>	62
3.2.1	Mesure du CTE et de Tg	62
3.2.2	Analyse des profils des contraintes résiduelles :	64
3.3	<i>Discussion</i>	66
3.3.1	Influence du différentiel de dilatation thermique sur la survie des échantillons	66
3.3.2	Influence du différentiel de coefficient de dilatation thermique sur les contraintes résiduelles	66

3.4	<i>Conclusions</i>	69
4	Origine chimique des contraintes résiduelles	70
4.1	<i>Matériels et méthodes</i>	72
4.1.1	Préparation des disques de zircon Y-TZP	72
4.1.2	Enregistrement du profil des disques	74
4.1.3	Analyse au dilatomètre	76
4.1.4	Analyse au microscope électronique à balayage	78
4.2	<i>Résultats et discussion</i>	79
4.2.1	Evolution du profil des disques	79
4.2.2	Mesures du CTE et de Tg	80
4.2.3	Courbure théorique	80
4.2.4	Comparaison entre durée de cuisson et fréquence de cycle	81
4.2.5	Observations au microscope électronique à balayage	82
4.3	<i>Conclusion</i>	84
5	Dilatométrie laser expérimentale	85
5.1	<i>Matériel et Méthodes</i>	86
5.1.1	Préparation des disques de zircon Y-TZP et émaillage	86
5.1.2	Dilatomètre	87
5.1.3	Système de chauffage	88
5.1.4	Le programmeur PID	89
5.1.5	Système de mesure laser	89
5.1.6	Cycle de chauffe des échantillons	91
5.2	<i>Résultats</i>	93
5.2.1	Schématisation, sur un cycle, des enregistrements obtenus sur les échantillons émaillés	95
5.2.2	Enregistrements obtenus sur les échantillons témoins non émaillés	97
5.2.3	Recherche d'une déformation permanente	97
5.3	<i>Discussion</i>	99
5.3.1	Fiabilité des mesures	99
5.3.2	Analyse des cycles thermiques des échantillons émaillés	101
5.4	<i>Conclusions</i>	108
6	Conclusion	109
6.1	<i>Récapitulatifs des conclusions obtenues au cours des différentes expérimentations</i>	110

6.1.1	Effet du différentiel de coefficient de dilatation thermique	110
6.1.2	Interaction chimique	110
6.1.3	Déformation des disques lors du processus de cuisson	110
6.2	<i>Analyse combinée et confrontation des hypothèses formulées avec les résultats obtenus :</i>	111
6.2.1	Hypothèse de la transformation de forme cristalline :	112
6.2.2	Hypothèse de l'interdiffusion à l'interface :	112
6.2.3	Hypothèse de la silicidation	113
6.3	<i>Explorations futures</i>	114
7	Bibliographie	115
8	Table des Illustrations	124
9	Annexes	130

1 Introduction

L'art de la restauration dentaire est une discipline très ancienne. Il est bien difficile de donner une date pour la première réalisation de prothèses, mais on peut tout du moins affirmer que les plus anciennes arrivées jusqu'à nous, qu'elles aient été utilisées à des fins esthétiques ou fonctionnelles, remontent à l'Antiquité. Des vestiges archéologiques des premiers ponts fixes remontant à l'Égypte antique (bridge d'Alexandrie, bridge de Tura-el-Asmant) ou à la Phénicie (Modèle dit « de Ford ») attestent de l'existence de la pratique (Schneider, 2000). Depuis cette date, de nombreux restes ont été les témoins d'une volonté renouvelée, à chaque époque, de parvenir à restaurer le tissu dentaire perdu en mimant l'aspect et la fonction.

Aujourd'hui encore, la discipline est en constante évolution, aussi bien en ce qui concerne l'approche thérapeutique que prothétique, avec un renouvellement constant des matières et des procédés, au service du patient comme du praticien. Les dernières décennies ont permis de profiter des avancées techniques majeures dans le domaine des matériaux, avec l'élaboration puis l'abandon progressif des couronnes dites « tout-métal », d'abord réalisées en or pour son excellente stabilité puis dans différents alliages, grâce au procédé de coulée à cire perdue. Cette technique prothétique, aujourd'hui utilisée de longue date, jouit d'un protocole bien établi et d'un important retour d'expérience rendant son utilisation clinique prévisible.

C'est la rencontre avec un autre art millénaire, celui de la céramique, parfois désigné comme premier art du feu tant il s'agit d'une pratique millénaire, qui, au début du siècle dernier, a transformé la pratique de la restauration dentaire. Très longtemps cantonnées aux fonctions domestiques (vaisselles, récipients...) ou aux Arts, sélectionnées pour leur abondance ou leur délicatesse, les céramiques n'ont que rarement brillé pour leurs propriétés mécaniques car elles sont trop fragiles et difficiles à associer à d'autres matériaux. Le champ des céramiques jouit pourtant de nombreux avantages : l'esthétique, avec des propriétés optiques rares telles que la translucidité ou la relative facilité à se colorer et à fournir des dégradés, ou encore une meilleure biocompatibilité que les métaux. La récente maîtrise des

propriétés mécaniques des céramiques en a permis de nombreuses applications, parmi lesquelles des prothèses dentaires esthétiques et durables.

Ainsi, la première alternative développée aux couronnes métalliques a été celle des couronnes céramo-métalliques, le but étant d'allier la résistance mécanique des alliages métalliques aux propriétés optiques plus esthétiques des céramiques. Des procédés de céramisation du métal ont été développés et largement diffusés pendant la seconde moitié du XX^{ème} siècle. Ces prothèses bi-laminaires se composent d'une infrastructure métallique sur laquelle est émaillée une couche de céramique cosmétique. Dans un premier temps, l'alliage métallique était généralement un alliage précieux, riche en or, puis pour des raisons économiques, cet alliage a été remplacé par des alliages de nickel-chrome (NiCr) et cobalt-chrome (CoCr). Plus récemment, afin d'en améliorer la biocompatibilité, cette technique a été adaptée aux armatures à base de titane.

L'une des raisons ayant motivé ces évolutions est la restauration de l'esthétique dentaire en plus des fonctions masticatoire et phonatoire. Les premières mentions de couronnes « esthétiques » datent de 1885 avec la description d'un procédé céramo-métallique sur structure en platine. Par la suite, à la fin du 19^{ème} siècle, des couronnes dites « jacket » en céramique feldspathique sont mentionnées (Capon, 1891; Land, 1903). Ces restaurations entièrement en céramique, à l'esthétique plus proche de celle des dents naturelles, souffraient cependant de piètres propriétés mécaniques. En effet, l'utilisation d'un matériau mécaniquement fragile associé à un mode d'assemblage par scellement ne contribuait guère à favoriser ce point.

Depuis cette époque, les connaissances en maîtrise des céramiques ont beaucoup progressé et les premières expérimentations aux résultats parfois hasardeux et à la longévité médiocre ne sont qu'un lointain souvenir.

Cette technique de restauration, qui associe le savoir-faire du praticien chirurgien-dentiste à celui du technicien prothésiste, nécessite la mise en œuvre d'une succession d'étapes cliniques et de laboratoire.

Si la tendance actuelle semble se diriger vers le « tout céramique », la structure prothétique céramo-métallique, composée de deux couches aux propriétés différentes, afin d'assurer à la fois la résistance mécanique et le rendu esthétique approprié, reste encore le standard de référence auquel il convient de comparer les méthodes les plus récentes.

Plus récemment, la zircone a été introduite comme matériau céramique de substitution à l'armature métallique. Des nouvelles prothèses ont été développées en calquant les procédés d'émaillage d'une structure métallique connus jusqu'à lors.

Pour autant, ces prothèses contemporaines ne sont pas sans défaut. Les propriétés esthétiques et mécaniques résultent encore aujourd'hui d'un compromis, et mettent à l'épreuve les meilleures techniques de conception. L'aléa le plus fréquent est la fracture de la prothèse, et tout particulièrement de la céramique de recouvrement, dans les semaines ou mois qui suivent la pose du dispositif. Malheureusement, cette fracture est difficilement prévisible, et les conditions favorisant sa survenue sont encore largement incomprises. L'une des hypothèses envisagées à ce jour est que le procédé de fabrication engendrerait, dans certaines circonstances, un terrain favorable à la survenue de fractures. Il s'agit donc d'explorer la genèse de ces anomalies en étudiant l'hypothèse d'un défaut silencieux au niveau de l'interface entre les deux matériaux, qui serait généré lors de la phase de fabrication et engendrerait la casse en phase clinique.

Une meilleure connaissance des propriétés de l'interface et des interactions entre les deux matériaux pourrait permettre d'adapter les pratiques : non seulement au laboratoire, en continuant d'améliorer les procédés de fabrication afin de mieux contrôler les conditions de mise en forme pour garantir la plus haute qualité de prothèse, mais aussi au cabinet, en assurant au mieux le choix des indications, le suivi et la durabilité des restaurations.

Cette thèse s'inscrit dans la suite du travail réalisé par Amélie Mainjot sous la direction de Michaël Sadoun (A. Mainjot, 2011) au sein du même laboratoire (URB2i – EA 4462).

Dans un premier temps, nous nous attacherons à analyser la problématique de l'écaillage en rappelant d'abord le mode de fabrication d'une prothèse dentaire, puis nous

aborderons sa manifestation clinique à travers une revue de littérature et terminerons par un état des lieux des hypothèses formulées pour expliquer ce phénomène.

Le travail de laboratoire sera ensuite développé autour de trois études, dont le but est relier certaines propriétés physico-chimiques des matériaux à la survenue de l'écaillage. La première s'intéresse à l'influence des propriétés thermodynamiques et a fait l'objet d'une publication dans le journal *Dental Materials* (A. K. Mainjot, Najjar, Jakubowicz-Kohen, & Sadoun, 2015) ; la seconde envisage une origine chimique et a également fait l'objet d'une publication dans la même revue (Jakubowicz-Kohen, Sadoun, Douillard, & Mainjot, 2014) ; la troisième, qu'il faut davantage considérer comme une phase préparatoire, explore les possibilités d'un nouvel outil expérimental permettant de visualiser, en temps réel, la déformation d'un échantillon lors de cuissons successives.

2 L'écaillage : état de l'art

2.1 Principes généraux de réalisation d'une prothèse dentaire

Dans un premier temps, nous allons nous intéresser aux couronnes dentaires. La couronne est une prothèse fixée venant recouvrir la partie visible d'une dent endommagée afin de lui rendre sa morphologie originelle. Il existe plusieurs familles de couronnes dentaires, que l'on classe généralement par les matériaux utilisés.

Tout d'abord, il y a la forme la plus ancienne, à savoir la couronne métallique. Elle est constituée d'une seule pièce de métal formée sur mesure. Ensuite on trouve la couronne céramo-métallique, où une couche de céramique vient recouvrir la prothèse métallique, afin de lui donner de meilleures propriétés esthétiques. Enfin, certaines couronnes sont entièrement en céramique, elles facilitent le rendu esthétique et la biocompatibilité en supprimant le métal. Elles peuvent être massives, éventuellement maquillées, ou composées d'une armature fabriquée dans une céramique plus solide comme de la zircone ou l'alumine et d'une couche de céramique cosmétique plus fragile mais plus esthétique.

La prothèse fixée peut être simple : elle remplace la couronne naturelle d'une seule dent, ou multiple. On parle alors de pont fixe dentaire, les dents piliers, qui s'appuient sur des racines dentaires existantes servent de support au dispositif qui vient pallier à l'absence de certaines dents.

2.1.1 Les restaurations céramo-métalliques :

Les couronnes céramo-métalliques sont constituées de deux éléments distincts (Figure 1). Le cœur de la prothèse est constitué par un alliage métallique, qui est recouvert d'un second matériau céramique. On parle parfois de prothèse bi-laminaire, car composée de deux matériaux.

La couche la plus profonde (un alliage métallique) épouse, dans son intrados, la forme de la préparation dentaire. Ce matériau de structure est utilisé pour ses propriétés mécaniques.

La couche superficielle, dite « cosmétique », donne à la restauration son aspect esthétique. Elle doit cependant présenter également des propriétés mécaniques suffisantes, aussi bien en termes de résistance à la fracture qu'à l'usure. En effet, c'est cette couche qui vient au contact de la dent antagoniste ou du bol alimentaire.

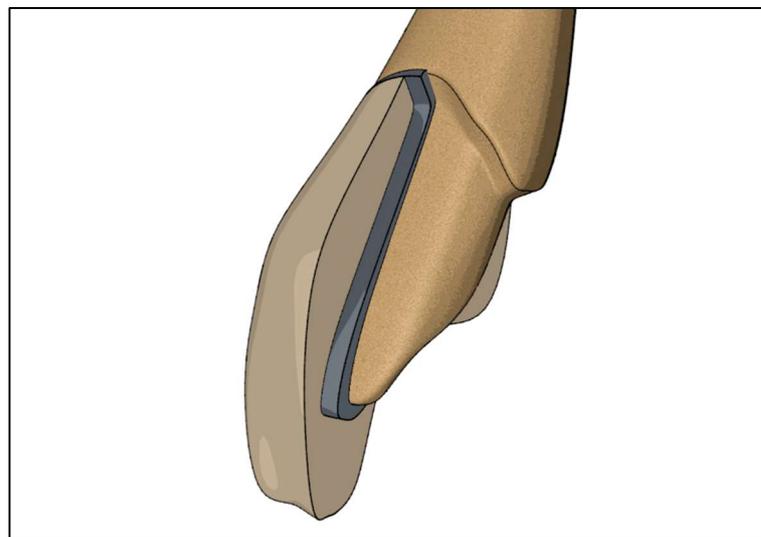


Figure 1 : Schéma d'une couronne céramo-métallique. La couronne est ici coupée afin de faire apparaître les deux couches qui la constituent : au contact de la dent préparée, en beige, une première couche grise représente l'armature métallique et, en surface, une seconde couche, marron, représente la céramique.

La prothèse dentaire est réalisée sur une dent présentant un délabrement. Le choix du type de restauration est fonction de nombreuses caractéristiques cliniques qui ne seront pas discutées dans ce document. Toute dent présentant un délabrement suffisant pour indiquer une restauration périphérique est une bonne candidate à une prothèse de type couronne dentaire.

La phase de préparation dentaire est réalisée par le chirurgien-dentiste. Elle se fait à la fois de manière additive et soustractive pour donner au substrat dentaire une forme rétentive, stabilisatrice et sustentatrice pour la future restauration (Figure 2).

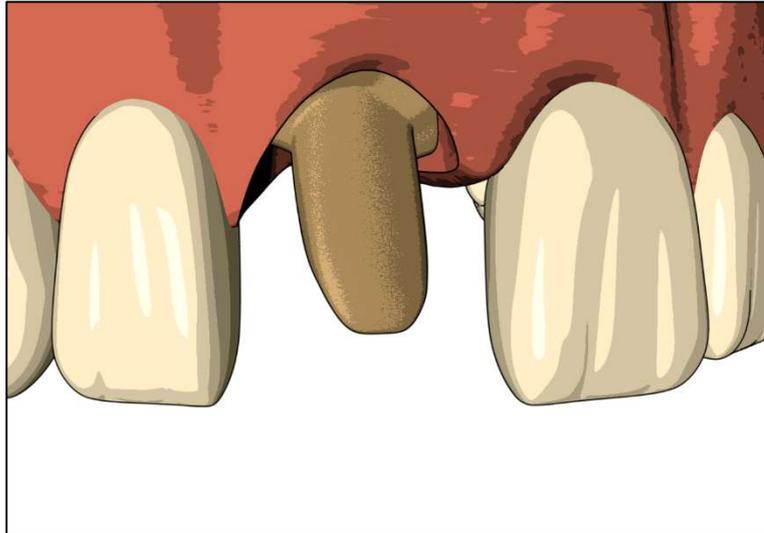


Figure 2 : Schéma d'une préparation d'une dent lui permettant de recevoir une couronne

Dans l'attente de la réalisation de la prothèse finale, il est nécessaire de protéger l'organe dentaire résiduel, tout en lui rendant transitoirement une esthétique et une fonction. Cette phase d'attente et d'évaluation est également une phase de maturation tissulaire pour la gencive périphérique. Une couronne provisoire est alors posée en protection de la dent ainsi préparée. Les matériaux employés sont d'une mise en œuvre rapide et utilisables directement au cabinet, sans phase de laboratoire. On emploie de la résine méthacrylique ou du composite chémostomopolymérisable. Lorsqu'une temporisation de plus longue durée est envisagée, il est possible de recourir à des techniques de laboratoire afin de réaliser des prothèses transitoires plus durables.



Figure 3 : La préparation dentaire est protégée par une couronne provisoire.

Cette phase d'attente passée, la teinte est enregistrée par comparaison d'un teintier avec les dents adjacentes. Il existe également des teintiers électroniques, ou spectrocolorimètres. Les empreintes des arcades maxillaire et mandibulaire sont réalisées (Figure 4) à l'aide d'un élastomère positionné dans un porte-empreinte rigide. Il est également possible de réaliser ces empreintes à l'aide d'une caméra optique générant un fichier numérique.



Figure 4 : Empreinte de la préparation et des dents adjacentes

L'enregistrement des rapports d'occlusion est obtenu par interposition d'un élastomère ou d'une cire entre les arcades au moment de la fermeture. Des enregistrements complémentaires sont parfois nécessaires en fonction de la complexité de la situation clinique.

Au laboratoire de prothèse, les empreintes sont ensuite moulées pour obtenir des modèles positifs en plâtre dur (classe IV). Chaque pilier est individualisé, détourné de manière à faire nettement apparaître les limites de la préparation, puis repositionné sur un modèle complet d'arcade (Figure 5). Ces modèles sont ensuite montés sur un articulateur ou un occluseur dans une situation similaire à celle enregistrée en bouche.

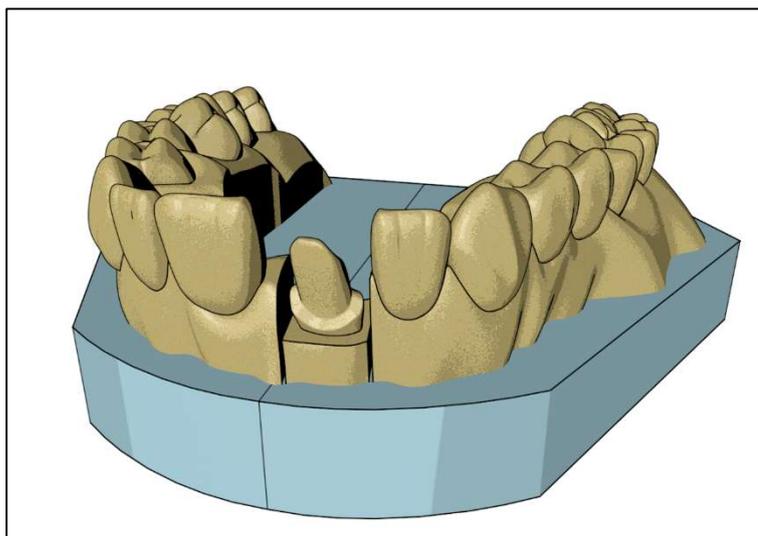


Figure 5 : Modèle en plâtre issu de l’empreinte. On notera le pilier séparé du reste du modèle

Suite à cela, un modèle en cire de la future restauration est réalisé (Figure 6). Des clés en silicone de ce modèle sont obtenues par application d’un élastomère de haut module d’élasticité.

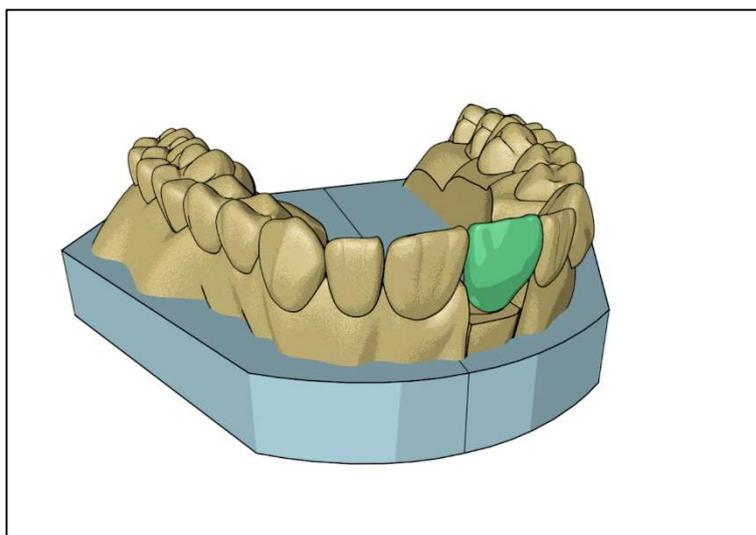


Figure 6 : Maquette en cire de la future restauration

Une clé est ensuite découpée en deux dans le sens vestibulo-lingual, une autre dans le sens mésio-distal. Elles servent de repère au prothésiste pour construire un modèle en cire de la future armature (Figure 7). En effet, cette armature doit à la fois s’adapter aux surfaces dentaires préparées (dans son intrados) mais également être d’un volume suffisant compte tenu de ses propriétés mécaniques. Il est également important qu’elle ménage un volume résiduel – entre la face externe de l’armature (extrados) et la face interne de la clé en

élastomère compatible avec les propriétés optiques, mécaniques et physico-chimiques de la céramique cosmétique qui viendra occuper cet espace.

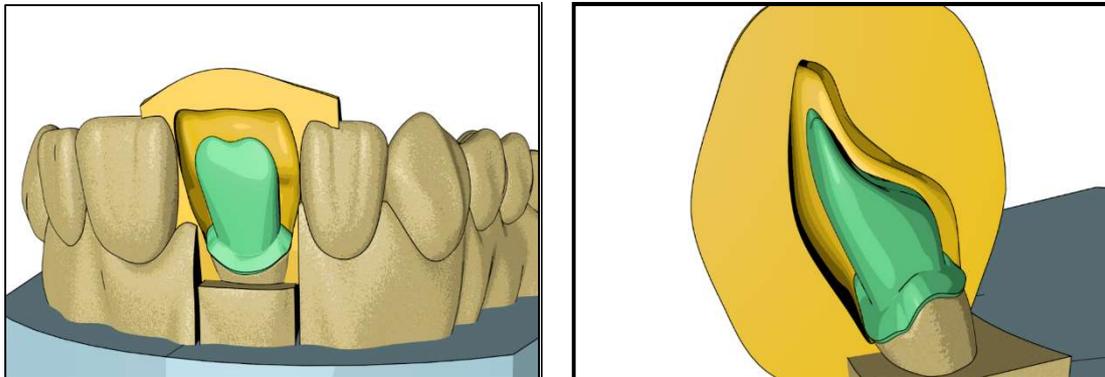


Figure 7 : Clé palatine, clé mésiale et maquette en cire de l'armature. On notera l'espace ménagé pour la céramique.

La maquette en cire de la future armature est incluse dans un cylindre rempli, dans un second temps, par un revêtement réfractaire (Figure 8) dont les propriétés physico-chimiques (et en particulier le coefficient de dilatation thermique) sont compatibles avec l'alliage utilisé pour la coulée. Un prolongement de cire permet de ménager une ouverture qui servira ensuite à l'injection de l'alliage en fusion. Le cylindre est ensuite chauffé pour brûler la cire qui se calcine avec un minimum de résidus. L'ensemble est alors placé dans une fronde qui permet d'injecter l'alliage de coulée en fusion.

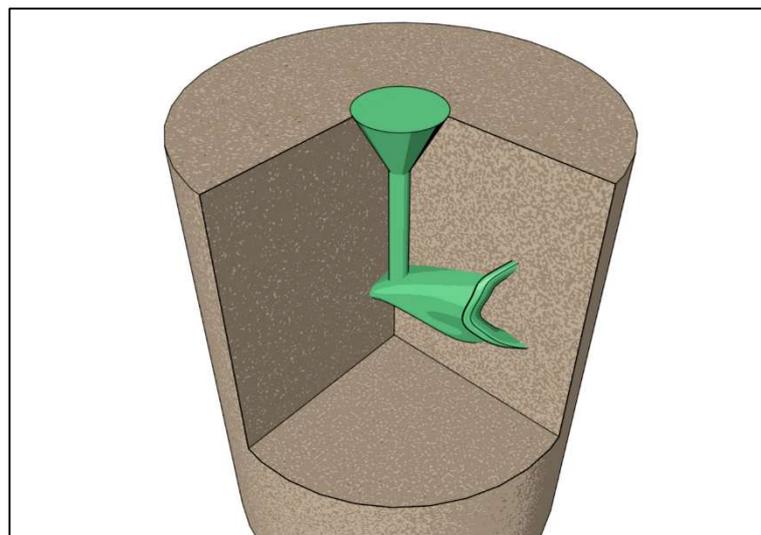


Figure 8 : La maquette de l'armature est incluse dans un cylindre en matériau réfractaire.

Après refroidissement de la pièce, le cylindre est démoulé et le revêtement réfractaire éliminé par de l'acide, par sablage à l'oxyde d'alumine (Al_2O_3) ou par projection de billes de verre. L'armature brute de coulée est ensuite rectifiée par fraisage. La tige de coulée est éliminée. L'extrados de l'armature est ensuite sablé avec une granulométrie et une pression adaptées à l'alliage utilisé (variant de 100 à 250 μm et de 2 à 4 bars).

L'armature est ensuite oxydée à haute température (supérieure à la température de cuisson de la céramique) dans un four à céramique, de manière à modifier les propriétés chimiques de surface et favoriser ainsi la mouillabilité. On s'appuie sur des tableaux qui indiquent les températures d'oxydation en fonction de l'alliage utilisé.

Une fine couche de céramique est enfin appliquée sur la surface de l'armature (Figure 9). Cette première couche masque l'aspect gris sous-jacent et crée l'interface entre l'alliage métallique et la céramique. La céramique utilisée est choisie en fonction du matériau d'armature. Le coefficient linéaire de dilatation thermique est un facteur primordial.

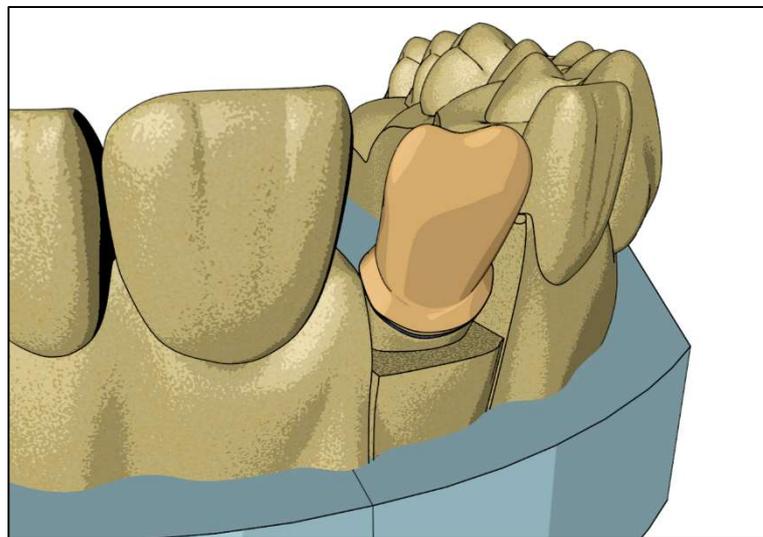


Figure 9 : Application d'une première couche de céramique opaque en faible épaisseur

La céramique cosmétique est alors appliquée au pinceau ou à la spatule sous la forme d'un mélange poudre/liquide. On utilise des masses aux propriétés optiques différentes. La température de fusion de ces masses est choisie pour être décroissante. Une masse dentine, en profondeur, aura ainsi une température de fusion supérieure à celle d'une masse émail. La

masse émail étant appliquée après la masse dentine, sa cuisson ne doit pas venir déstabiliser la masse dentine sous-jacente (Figure 10).

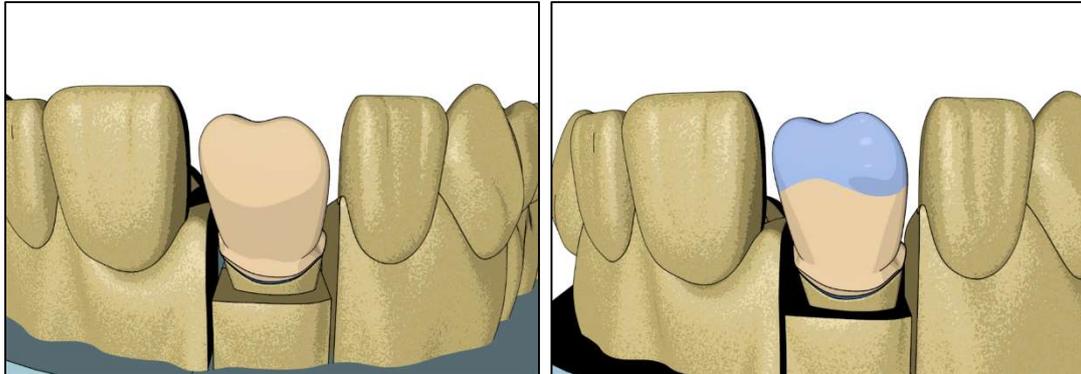


Figure 10 : Application de la couche dentine puis de la couche émail

Après application, chaque masse est vibrée et condensée de manière à éliminer la partie liquide de la pâte.

Après la dernière cuisson qui précède l'essayage clinique, la couronne, alors appelée biscuit a acquis sa teinte et sa forme finales, mais présente encore un état de surface brut. Lors de cet essayage, on valide l'intensité des contacts proximaux en passant un fil dentaire. Si nécessaire, on les retouche par meulage quand ils sont trop forts ou on calibre l'espace à l'aide de jauges métalliques, quand ils sont trop faibles. On contrôle visuellement l'adaptation de l'élément prothétique, à la sonde, et éventuellement à l'aide d'un élastomère fluide interposé entre cet élément et la préparation dentaire. Enfin, les contacts en occlusion statique et dynamique sont mis en évidence par du papier marqueur de différentes épaisseurs et de différentes couleurs. A ce stade, des retouches sont encore envisageables.

On confirme le résultat esthétique et la teinte après humidification du biscuit, ce qui permet de lui donner une certaine brillance et de simuler ainsi une céramique glacée.

La prothèse, maintenant validée cliniquement, bénéficie d'une dernière étape de polissage, puis de glaçage avec la cuisson d'une dernière couche de céramique très fluide et translucide (Figure 11).

La dernière étape clinique consiste à assembler la prothèse par scellement ou par collage.

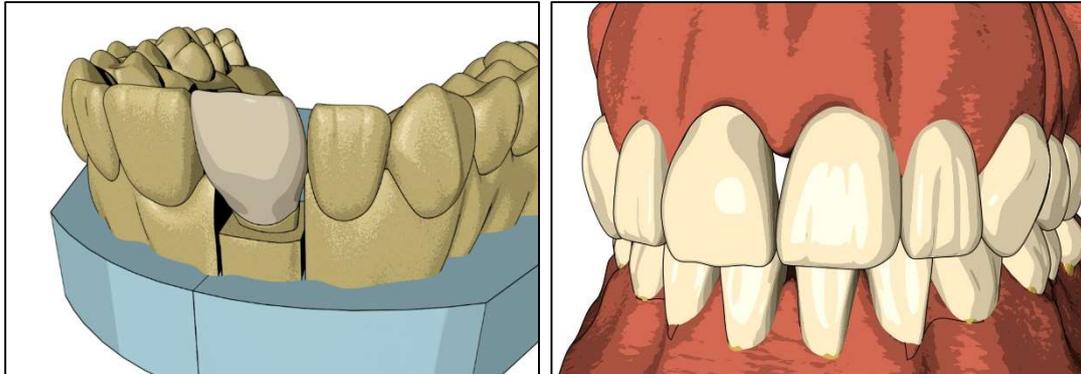


Figure 11 : Couronne terminée sur le modèle et scellée en bouche

Ces techniques de restauration présentent cependant différents inconvénients. D'un point de vue chimique, les alliages métalliques ne sont pas stables dans le milieu buccal et sont susceptibles de générer des phénomènes de corrosion, causes de tatouages gingivaux, modification du goût, sensibilités, dégradation des joints des restaurations... D'un point de vue esthétique, l'opacité et l'aspect plus ou moins gris des armatures métalliques sont des problèmes. A contrario, la dent naturelle est translucide. Le technicien prothésiste doit donc jouer sur l'épaisseur de céramique pour créer une illusion d'optique. L'épaisseur minimale, nécessaire à l'obtention d'un résultat esthétique satisfaisant, est prise sur le volume de dent résiduelle : Cela constitue un frein à la conservation tissulaire.

En dehors de toutes considérations techniques, le matériau idéal devrait avoir à la fois des propriétés optiques, chimiques et mécaniques qui permettent son utilisation prothétique dans le volume le plus faible possible.

2.1.2 La zircone, alternative au métal et aux procédés céramo-métalliques

En parallèle, ces dernières décennies ont vu l'apparition successive de nouvelles céramiques, aux propriétés mécaniques améliorées. L'engouement pour ces nouveaux matériaux est flagrant. On note ainsi que de 2007 à 2013, la part de prothèses fixes réalisées en « tout céramique » par l'un des principaux laboratoires de prothèse américain est passée 20% à 80% (Christensen, 2014).

L'une d'entre-elles, la zircone, précédemment utilisée en médecine et présentée comme une alternative au métal, s'est rapidement démocratisée en dentisterie.

Le zircon est une pierre connue depuis l'Antiquité. Son nom vient du Perse *zar* (or) et *gun* (couleur). La zircone est un oxyde métallique dénommé oxyde de zirconium, de formule ZrO_2 . Elle associe un cation Zr^{4+} à deux anions O^{2-} . Cet oxyde a longtemps été utilisé comme colorant pour les céramiques, après sa caractérisation en 1789 par le chimiste allemand Martin Heinrich Klaproth (Piconi & Maccauro, 1999).

Ce matériau à l'état pur est polymorphique : sa forme cristalline varie en fonction de la température (Figure 12) : monoclinique jusqu'à 1170°C, puis quadratique jusqu'à 2370°C et enfin, cubique avant d'atteindre la température de fusion (I. Denry & Kelly, 2008).

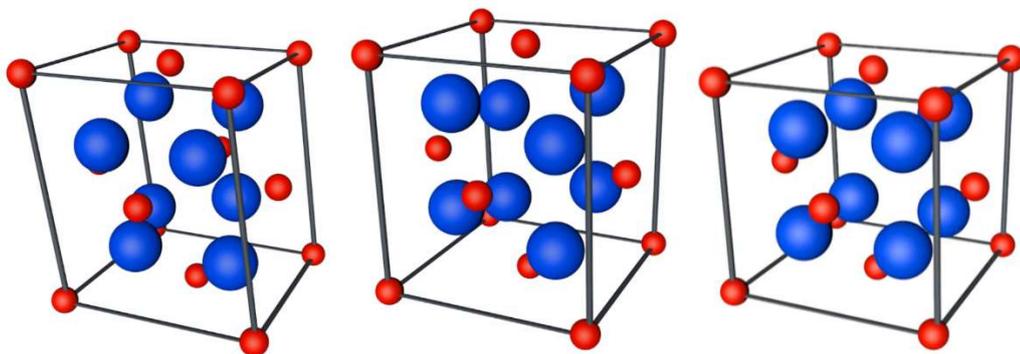


Figure 12 : Schémas des structures cristallologiques monoclinique, quadratique et cubique.
 Zr^{4+} en rouge et O^{2-} en bleu.

La géométrie d'un cristal fait référence à celle de sa maille élémentaire. La géométrie du plus petit volume qui le constitue entraîne également parfois la forme naturelle des

monocristaux macroscopiques. A titre d'exemple, la Figure 13 montre un cristal d'anatase de forme quadratique. La Figure 14 illustre la forme monoclinique, il s'agit ici d'un cristal d'augite.



Figure 13 : Forme QUADRATIQUE : cristal d'anatase (TiO_2) (source : <https://www.sciencedirect.com/topics/chemical-engineering/titanium-dioxide>)



Figure 14 : Forme MONOCLINIQUE : cristal d'augite ($(\text{Si,Al})_2\text{O}_6(\text{Ca,Mg, Fe,Ti,Al})_2$) (source : geowiki.fr)

A température ambiante le zircon se présente sous sa phase monoclinique. Cependant, la maille monoclinique étant plus volumineuse que la maille quadratique, des fêlures apparaissent lors du refroidissement.

Dans le domaine biomédical, ce matériau a initialement été utilisé pour la réalisation de prothèses de hanche, dans les années 1990 – 2000. Cependant un taux de fracture important a conduit à son retrait de ce marché en 2001 (Chevalier, 2006).

Son utilisation en dentisterie n'a été rendue possible que par sa stabilisation en phase quadratique à température ambiante. Des oxydes tels que le magnésium (MgO), l'alumine (Al_2O_3), le cérium (CeO_2), l'yttrium (Y_2O_3) et le calcium (CaO) permettent de modifier sa

structure cristallographique. La zircone la plus utilisée en dentaire est la 3Y-TZP (3 mol% d'oxyde d'yttrium) (Figure 15).

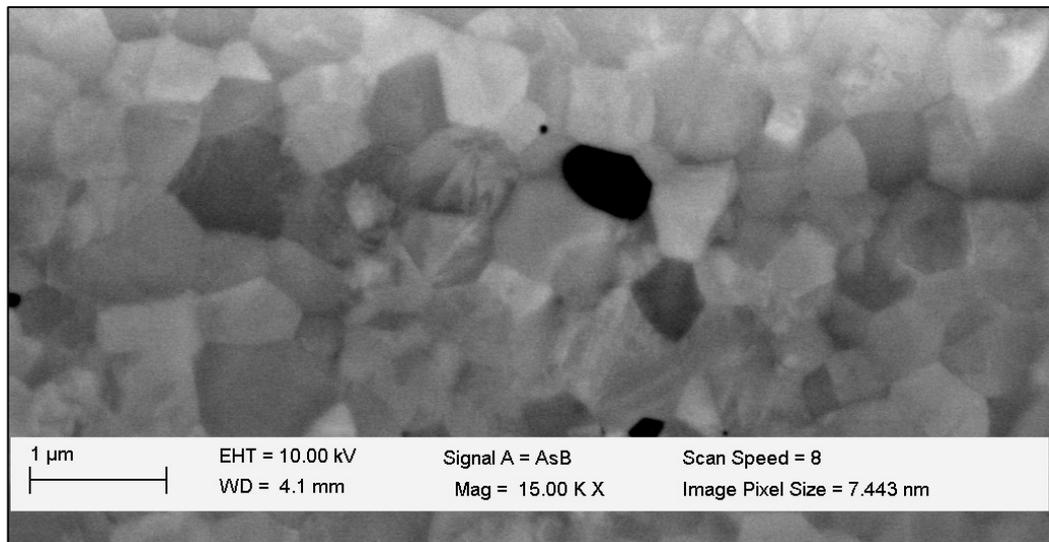


Figure 15 : Vue au microscope électronique à balayage d'une couche de zircone Y-TZP

TZP, sigle de *Tetragonal Zirconia Polycrystal*, signifie donc qu'elle est partiellement stabilisée dans sa forme quadratique (Grémillard, 2002). La Figure 16 montre, au sein d'une maille zircone, le remplacement d'un cation Zr^{4+} par un cation Y^{3+} et la lacune d'oxygène qui en découle afin de maintenir la neutralité électrostatique.

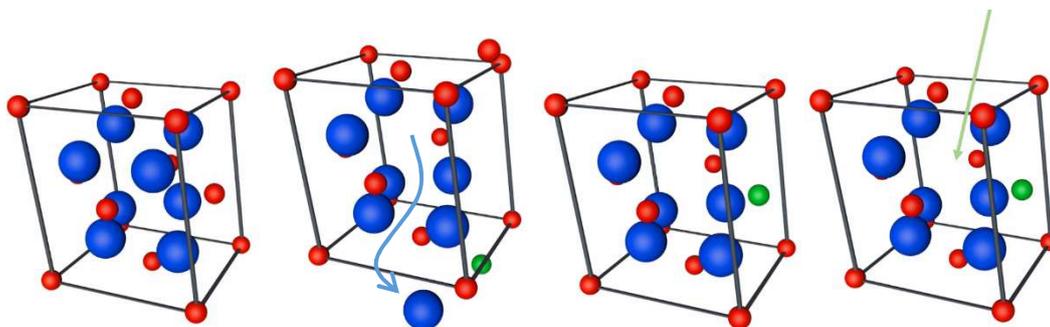


Figure 16 : Stabilisation de la zircone en phase quadratique à température ambiante par le remplacement dans la maille d'un Zr^{4+} par un Y^{3+} . En rouge Zr^{4+} , en bleu O^{2-} et en vert Y^{3+} . La flèche indique la lacune d'oxygène générée.

A température ambiante, après frittage à $1500^{\circ}C$, la 3Y-TZP est composée très majoritairement de phase quadratique (Figure 17) (Chevalier, Grémillard, Virkar, & Clarke, 2009; Scott, 1975), mais également de phase cubique. La présence de ces phases cubiques, conséquence d'une mauvaise répartition des cations d'yttrium n'est pas favorable (Chevalier, Deville, Münch, Jullian, & Lair, 2004).

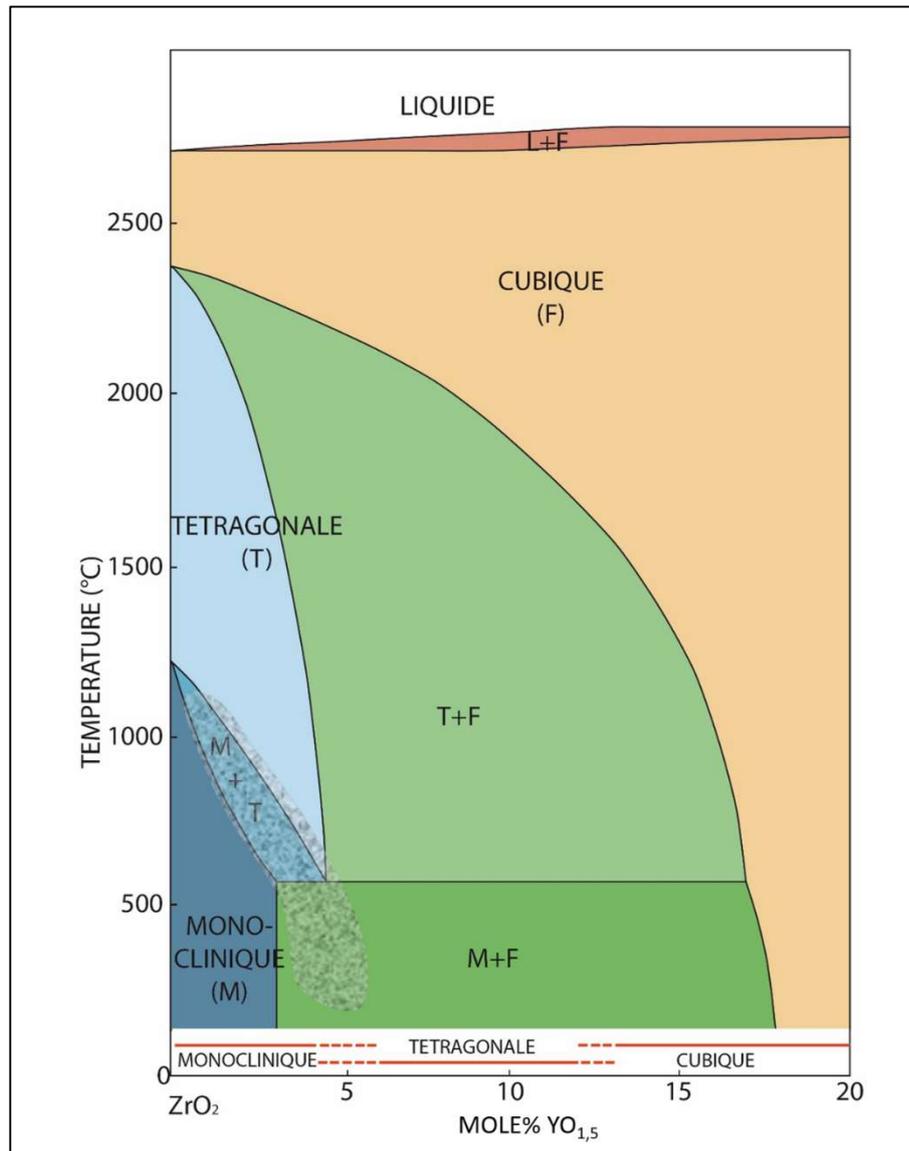


Figure 17 : Diagramme de phase illustrant les formes cristallines au sein de la zircone. La zone grisée correspond aux TZP (d'après Scott, 1975).

Dans une maille de zircone, un cation de zircone (Zr^{4+}) est remplacé par un cation d'yttrium (Y^{3+}). 4 ions d'oxygène (O^{2-}) sont remplacés par 3. Cela génère une lacune d'oxygène pour chaque paire de cation yttrium afin de maintenir la neutralité électrostatique (Figure 18 gauche). C'est cette lacune d'oxygène qui stabilise la phase quadratique (Fabris, Paxton, & Finnis, 2002).

Les phases cubiques contiennent davantage de cations d'yttrium et donc de lacunes d'oxygène (Figure 18 droite), ce qui génère, en général, une moindre concentration de ces ions d'yttrium dans leur environnement. La phase quadratique environnante est donc moins stable et plus susceptible de se transformer en phase monoclinique (4 contre 1) (Fabris et al., 2002).

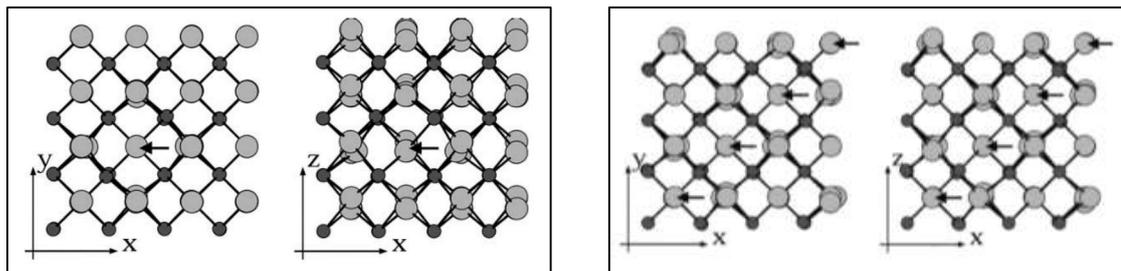


Figure 18 : Structure cristalline d'équilibre de la maille quadratique à gauche et de la phase cubique à droite. Les ions d'oxygène sont en gris et les ions de zirconium ou d'yttrium sont en noir. Les flèches pointent les lacunes d'oxygènes qui sont 4 fois plus nombreuses pour la phase cubique que pour la phase quadratique (Source : Fabris, 2002).

Le matériau est majoritairement figé dans une phase quadratique métastable à température ambiante. Cette instabilité se manifeste, sous certaines conditions, par une tendance du matériau à retrouver sa forme monoclinique.

Le passage de la forme quadratique à monoclinique est une transformation de type martensitique, c'est-à-dire qu'il s'agit d'un changement de structure cristalline sans diffusion d'atomes. Cette transformation s'opère à l'état solide par déplacement des atomes sur une très faible distance, sans modification de la composition chimique. Cette évolution entraîne une déformation par cisaillement de la maille cristalline. Les deux structures cristallines cohabiteront alors.

La rupture de l'état métastable de la forme quadratique peut avoir deux origines :

Le renforcement par transformation de phase (on parle alors de *transformation toughening*, ou durcissement)

Un apport énergétique externe, tel que l'énergie mécanique nécessaire à l'amorçage d'une fêlure, suffit à déclencher cette transformation latente qui ramène le cristal en phase

monoclinique stable. Ce changement de phase sous contrainte, découvert en 1975 (Garvie, Hannink, & Pascoe, 1975), est associé à une augmentation volumique des grains, de l'ordre de 4% (Bona, Pecho, & Alessandretti, 2015) à 5% (Chevalier et al., 2009). La dilatation des grains en regard de la fracture ralentit sa propagation par compression, ce qui majore les propriétés mécaniques du matériau et en particulier sa ténacité. La Figure 19 illustre la « cicatrisation » d'une fissure au sein de la zircone. Les grains situés sur les bords du défaut subissent une transformation de phase sous l'effet de l'énergie apportée par la contrainte ayant généré la fêlure. L'augmentation du volume de ces grains ferme la fissure et empêche ainsi sa propagation.

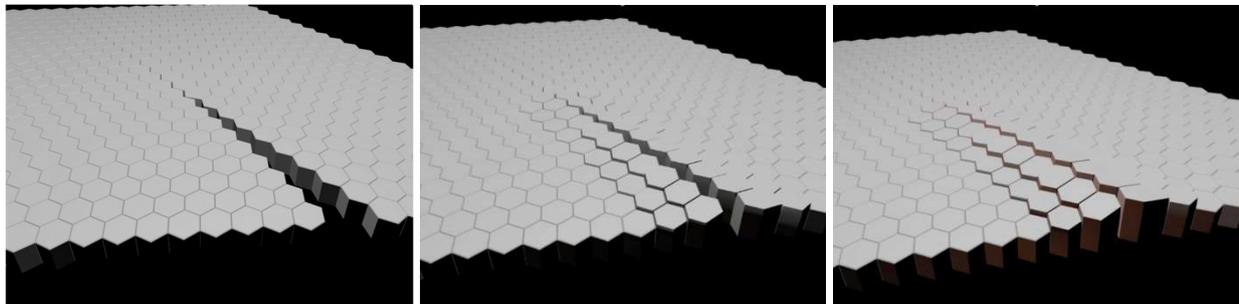


Figure 19 : Illustration du renforcement par transformation de phase. De gauche à droite : ouverture d'une fêlure dans le matériau et « cicatrisation » de cette fêlure par transformation des grains qui la bordent.

Si l'on compare les valeurs de résistance à la rupture (par essai de flexion 4 points), un échantillon de zircone monoclinique donne des valeurs de l'ordre de 250 MPa, alors que s'il est stabilisé en phase quadratique, sa résistance à la rupture atteint les 650 MPa (Garvie et al., 1975). Si l'on s'intéresse à la ténacité qui représente davantage la résistance d'un matériau à la propagation d'une fissure, celle de la zircone Y-TZP est de 6 à 8 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ alors que la zircone quadratique n'est que de 1,5 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ (Grémillard, 2002).

La dégradation hydrique (*Low Temperature Degradation*)

En milieu humide et en dessous de 400°C, la phase quadratique se déstabilise lentement en phase monoclinique sans aucune contrainte. Les mécanismes expliquant cette transformation ne sont pas encore parfaitement identifiés mais on peut noter que cette transformation se fait par nucléation et croissance à partir de la surface du matériau

(Chevalier et al., 2009). La transformation est déclenchée chimiquement par diffusion de dérivés aqueux indéterminés.

Si la première conséquence de la transformation quadratique à monoclinique, à savoir le renforcement par transformation de phase, est positive, la seconde, la dégradation hydrique, l'est nettement moins. Malheureusement, ces deux processus sont intimement liés puisqu'ils découlent du même phénomène. Une augmentation de la concentration en yttrium (jusqu'à 8mol%) stabilise davantage la phase quadratique, puis la phase cubique, et réduit, de ce fait, la susceptibilité du matériau au vieillissement hydrique. Cependant, la stabilisation lui fait malheureusement perdre sa capacité de « cicatrisation » (Lughi & Sergio, 2010). Dans un article récent, certains auteurs envisagent même que le support liquide de la céramique cosmétique en poudre, utilisé lors de son modelage sur la chape zircone, pourrait être à l'origine d'une dégradation hydrique. Ils conseillent donc de bien sécher la céramique avant cuisson. La première couche de céramique appliquée se doit alors d'être la moins épaisse possible afin de faciliter son séchage (Tholey, Berthold, Swain, & Thiel, 2010).

2.1.2.1 Adaptation des techniques d'émaillage du métal à la zircone

Les techniques d'émaillage de la zircone sont directement issues de leur application à d'autres matériaux. L'armature en zircone est assimilée à une armature métallique standard. On adapte simplement le coefficient de dilatation thermique de la céramique d'émaillage. A l'exception de la fabrication de l'armature, qui est spécifique, on retrouve donc, dans les grandes lignes, les différentes étapes de fabrication déjà décrites pour la technique céramo-métallique.

2.1.2.1.1 Fabrication de l'armature

L'armature en zircone est obtenue par une technique de Conception et Fabrication Assistée par Ordinateur (CFAO). La mise en forme de ce matériau par d'autres moyens n'est pas envisagée dans cette application. Les données du modèle de travail sont enregistrées numériquement à l'aide d'un scanner (Boitelle, Mawussi, Tapie, & Fromentin, 2014). Il peut s'agir d'un scanner de paillasse, qui permet d'enregistrer la surface d'un modèle en plâtre issu

d'une empreinte en élastomère réalisée en bouche. Il peut également s'agir d'une caméra de numérisation endobuccale, qui autorise une acquisition directe des surfaces dentaires préparées en bouche. La restauration est construite sur un modèle tridimensionnel virtuel avant d'être usinée.

Il existe principalement deux modes de fabrication différents selon que l'usinage se fasse sur un matériau fritté ou préfritté.

Usinage dur

L'usinage du bloc se fait sur un matériau entièrement fritté. Le frittage spécifique, dit HIP (*Hot Isostatic Pressed*), permet d'obtenir un matériau particulièrement homogène, plus dense et avec moins de porosité. En revanche, ce choix engendre deux inconvénients. Tout d'abord, le fraisage est beaucoup plus difficile. En effet, le matériau présente déjà ses propriétés mécaniques définitives, il est donc particulièrement dur et résistant à l'abrasion. Ensuite, comme décrit précédemment, l'application d'une contrainte sur une phase quadratique peut générer sa déstabilisation et sa transformation en phase monoclinique. Si macroscopiquement, cette variation volumique n'est pas décelable, elle peut d'une part favoriser l'apparition de contraintes internes dans le matériau mais également lui faire perdre en partie ses qualités mécaniques en surface – le renforcement par transformation de phase n'ayant lieu qu'une seule fois pour un grain donné.

Usinage doux

Ici l'usinage se fait sur une zircone préfritté. Le matériau est de consistance crayeuse ce qui facilite grandement cette opération. La pièce est ensuite totalement frittée entre 1350°C et 1550°C, en suivant les recommandations du fabricant. Lors de cette étape de frittage, l'élément prothétique subit une rétraction de l'ordre de 25% (I. Denry & Kelly, 2008), mais qui peut varier d'une zircone à l'autre et d'un lot à l'autre. Ce changement dimensionnel doit donc être anticipé au moment de la conception de la pièce prothétique, avant son usinage. La pièce ainsi réalisée ne subit théoriquement pas de retouches après le frittage et sa surface est donc indemne de phase monoclinique. Malheureusement, les techniques d'usinage sur le matériau préfritté (relativement friable) ne permettent pas l'obtention des bords fins. Ils sont donc systématiquement majorés lors de la phase de Conception Assistée par Ordinateur (CAO), puis

retouchés au laboratoire pour adapter la pièce prothétique au modèle positif unitaire. Une nouvelle étape de recuit, dite « de régénération », entre 900 et 1000°C pendant une durée variant d'une minute à une heure, permet de retransformer les phases monocliniques en phases quadratiques. Il est à noter que si cela régénère bien la phase monoclinique en phase quadratique, elle n'agit en rien sur les éventuelles fissures provoquées par le fraisage des bords (Kosmač, Oblak, Jevnikar, Funduk, & Marion, 2000).

L'avantage de cette technique réside dans la facilité de mise en œuvre du fraisage qui exigera des machines moins puissantes et peut se faire plus rapidement. Les inconvénients sont de deux ordres : le matériau lui-même est fritté dans des conditions moins optimales que la technique HIP et la phase finale de frittage, n'est pas réalisée de manière industrielle et donc éventuellement moins bien contrôlée. La température et la durée de frittage ayant une influence importante sur la taille des grains et la répartition des phases quadratiques et cubiques, une imprécision lors de cette étape influencera directement les propriétés mécaniques finales (I. Denry & Kelly, 2008; Ruiz & Readey, 1996; Taskonak et al., 2008).

2.1.2.1.2 Emaillage de l'armature

Même s'il existe des techniques de réalisation de prothèses dentaires intégralement en zircon, qui s'affranchissent totalement de la phase de céramisation cosmétique, ces méthodes sont encore peu répandues, car on peut obtenir une anatomie et une esthétique plus fidèles par la céramisation manuelle. En effet, la stratification de céramique cosmétique sur l'armature permet de masquer son côté opaque et mono-teinte, et d'ajuster plus précisément l'anatomie prothétique au contact des dents proximales et antagonistes. Par ailleurs, cette couche de céramique autorise des ajustements aussi bien soustractifs qu'additifs, ainsi qu'un polissage suivi d'un glaçage qui garantissent un état de surface particulièrement lisse. Même si l'influence du vieillissement hydrique sur les prothèses dentaires en zircon n'est pas totalement connue, l'utilisation d'une couche protectrice de céramique cosmétique, qui diminue le contact direct entre la zircon et le milieu buccal humide, ne peut pas être défavorable.

Deux méthodes de céramisation sont décrites et utilisées. La méthode de pression à chaud associe une céramique pressée à base de di-silicate de lithium à une armature en zircon. L'armature en zircon est usinée, et une suprastructure en céramique pressée ou usinée est conçue pour s'emboîter dessus. On assemble des deux parties par cuisson d'une céramique basse température.

La méthode plus largement répandue et étudiée dans ce travail est une technique de stratification manuelle de céramique feldspathique. Elle a été adaptée de ce qui existait pour les armatures métalliques.

La stratification se fait par cuissons successives de différentes couches de céramique sur une armature en zircon Y-TZP. Lorsqu'un matériau est soumis à une variation de température, il subit également une variation dimensionnelle. Ainsi, à quelques exceptions près, une augmentation de température s'accompagne d'une dilatation du matériau. Cette variation dimensionnelle en fonction de la variation thermique caractérise le matériau et définit son coefficient de dilatation thermique exprimé en K^{-1} . On l'explique de la manière suivante : pour une variation de température donnée, ΔT , on enregistre une variation linéaire ΔL pour un échantillon de longueur totale L . Le coefficient de dilatation thermique est alors $\Delta L.L^{-1} \cdot \Delta T^{-1}$ exprimé en K^{-1} . Cependant, afin de faciliter la lecture des valeurs utilisées par la suite, les températures seront exprimées en $^{\circ}C$.

De nouvelles céramiques ont été développées en modifiant le coefficient de dilatation thermique, de manière à l'adapter au matériau qui constitue l'armature. En effet, les coefficients de dilatation thermique des deux matières ne doivent être ni trop proches ni trop éloignés, mais ce point sera développé dans le chapitre 5. Les fabricants ont, dans un premier temps, simplement transposé le différentiel de dilatation thermique, en copiant ce qui fonctionnait pour l'émaillage d'armatures métalliques.

Cette technique prothétique s'est largement diffusée avant d'avoir un recul suffisant. Les industriels ont alors modifié les protocoles de mise en œuvre en fonction des difficultés cliniques rencontrées (DeHoff & Anusavice, 2004).

La préparation de l'armature en zircone ainsi que les différents paramètres de céramisation sont donc très discutés et en constante évolution depuis l'introduction du procédé. La principale problématique clinique rencontrée avec ces prothèses est la fragilité de la couche de céramique cosmétique.

2.1.3 Problématique clinique : l'écaillage

Les prothèses associant deux couches de matériau, telles que les céramo-métalliques, les céramo-céramiques sur armature zircone, armature infiltrée ou céramique renforcée présentent toutes le même problème : la couche superficielle, dure et fragile, peut se fracturer. L'armature, plus résistante, fournit un support, de manière à favoriser un travail en compression, plus favorable, du matériau céramique. Cette complication est l'aléa mécanique le plus rencontré. Elle nécessite cependant d'être plus finement caractérisée, car les conséquences cliniques varient en fonction de l'importance et de la localisation de la perte de substance.

L'écaillage est l'une des deux modalités de fracture de la couche de céramique cosmétique des couronnes dentaires. La seconde est la délamination (Figure 20). Il s'agit d'une rupture adhésive entre le matériau constituant l'armature – ici la zircone – et la céramique de recouvrement cosmétique. Le point de rupture se situe alors à l'interface entre les deux matériaux.



Figure 20 : A gauche, fracture d'une prothèse plurale laissant apparaître l'armature en zircone (en blanc). Il peut s'agir d'une délamination si la structure est intacte, ou d'une fracture plus profonde si elle concerne également la zircone. A droite, vue clinique d'une prothèse présentant à la fois des zones de délamination, où l'on voit la structure en zircone en blanc et des zones d'écaillage.

En revanche, l'écaillage est une rupture cohésive du matériau de recouvrement cosmétique (Figure 21). La céramique cosmétique est donc fracturée en son sein. L'armature n'est pas visible et reste recouverte par une couche plus ou moins fine de céramique feldspathique. La différence entre écaillage et délamination n'est pas toujours évidente.



Figure 21 : Fracture de type écaillage au niveau de la couronne. On remarque deux zones concernées, une sur l'arrière et une au niveau de la face qui joute la dent précédente. Une telle fracture impose de refaire la restauration.

Le Tableau 1 synthétise les différents résultats des études cliniques qui ont traité des cas de fractures de prothèses en céramique émaillée sur armature zircone, sans considération de volume, de localisation ni de gravité concernant les conséquences cliniques de la perte de substance.

On relèvera d'une part le nombre important de publications, ce qui illustre l'intérêt de la communauté scientifique pour ce sujet. D'autre part, le taux de prothèses endommagées par écaillage, ramené au nombre d'années de suivi des études, met en évidence le risque potentiel pris par le praticien qui choisirait de travailler avec ce matériau. Cependant, la variabilité dans la caractérisation de la perte de substance rend particulièrement difficile la lecture et la comparaison des publications.

Tout d'abord, la comparaison du taux d'écaillage d'une étude à l'autre est biaisée par l'élément de référence choisi. Certaines études comparent des restaurations unitaires, d'autres des constructions plurales. La plupart des études portant sur des prothèses plurales évaluent un taux de complication ramené à l'unité prothétique et non l'unité dentaire, ce qui majore artificiellement ce taux, par rapport à une étude portant sur des dents unitaires. En effet, l'occurrence d'une fracture sur un bridge de trois éléments va avoir une incidence de 1

alors que ce même évènement ramené à l'unité dentaire aurait une incidence d'1/3. Par ailleurs, si l'on cherche à mettre en évidence une différence de comportement mécanique du matériau, il faudrait s'intéresser au nombre de fractures : quantifier le nombre de fractures présentes par unité de surface, mais également le nombre d'évènements successifs rencontrés au cours d'une période donnée. Une même dent peut présenter plusieurs fractures, et une même zone de fracture peut être la conséquence de plusieurs fractures initiales.

Ensuite, la définition-même de l'écaillage ou fracture de céramique est variable d'une étude à l'autre. Certaines études caractérisent ces fractures en fonction de leur incidence clinique en utilisant le protocole modifié de l'Association Dentaire Californienne (Larsson & Vult von Steyern, 2016) :

- Romeo (Excellent) : surface lisse,
- Sierra (Acceptable) : surface rugueuse qui peut éventuellement être repolie,
- Tango (réparable) : surface présentant des fractures ou défauts ne modifiant pas la fonction et qui peuvent être traitées par un simple polissage,
- Victor (non acceptable) : fractures qui ne peuvent pas être polies et qui modifient la fonction de la dent.

D'autres études utilisent les critères de l'USPHS (*United States Public Health Service*) (Koenig, Vanheusden, Le Goff, & Mainjot, 2013) :

- Alpha (A) : aucun problème détecté
- Bravo (B) : petit problème cliniquement acceptable
- Charlie (C) : problème qui n'est plus cliniquement acceptable
- Delta (D) : nécessité de refaire l'élément prothétique.

D'autres encore utilisent une classification basée sur le type de réparation qui a été réalisée (polissage ou composite) (Rinke, Schäfer, Lange, Gersdorff, & Roediger, 2013). Enfin, certaines études excluent les fractures importantes de céramique des statistiques de l'écaillage, considérant l'écaillage comme une fracture de céramique de faible volume qui

peut simplement être polie (Pjetursson et al., 2015; Sailer, Makarov, Thoma, Zwahlen, & Pjetursson, 2015).

Ces informations semblent indiquer que les études cliniques, revues de bibliographie et méta-analyses qui s'intéressent à la problématique de l'écaillage ne sont pas adaptées à la caractérisation de la probabilité de survenue d'une fracture, ou à la caractérisation clinique du matériau et de son comportement. En effet, ces études ne s'intéressent bien souvent qu'aux conséquences cliniques sans chercher à caractériser une différence statistique de comportement mécanique des différents matériaux.

On relève cependant que le sujet est très fréquemment abordé et considéré comme une problématique clinique majeure. En témoignent les nombreuses méta-analyses et revues de bibliographies qui s'y rapportent. Dans leur revue de bibliographie de 2015, Sailer et collaborateurs le considèrent comme la complication la plus fréquemment rencontrée en technique céramo-métallique, comme céramo-céramique. Cependant, le taux de complication varie en fonction des matériaux utilisés : la technique de céramique infiltrée (Inceram) présente une très faible proportion d'écaillage à cinq ans (Olsson, Fürst, Andersson, & Carlsson, 2003; Per Vult von Steyern & Nilner, 2001).

Un taux cumulé d'écaillage à cinq ans de 2,6% est rapporté pour les couronnes céramo-métalliques (Sailer et al., 2015). Dans cette revue, la différence entre le taux d'écaillage sur prothèse à armature zircone et celui sur prothèse à armature métallique n'est pas considérée comme significative. En revanche, le taux de couronnes qui ont dû être refaites suite à une fracture de céramique n'intéressant pas l'armature est onze fois plus important pour les prothèses à armature zircone que pour celles à armature métallique. Pour des constructions plures, le taux d'écaillage de faible volume (qui peut être solutionné par un simple polissage) augmente à 12,7% sans qu'il y ait de différence significative entre les différents types de prothèses (céramo-métallique, céramique renforcée, céramique infiltrée et céramique sur zircone). En revanche, si l'on s'intéresse au taux de fractures de céramique suffisamment volumineuses pour nécessiter une réparation, on relève un taux de 14,5% à cinq ans si l'armature est en zircone, alors qu'il n'est que de 4,75% pour les prothèses céramo-métalliques (Pjetursson et al., 2015) .

	IP/Dent	Type de restauration	Nombre de patients	Nombre d'éléments	Durée de suivi	Ecaillage (unit)	Ecaillage (proth)
(Ioannidis & Bintl, 2016)	Dent	Bridge 3	55	56	6,3±1,9 ans		28%
(Larsson & Vult von Steyern, 2016)	IP	Bridge	17	13 Zir 12 Inceram	10ans		54% 16%
(Konstantinidis, Jacoby, Rädcl, & Böning, 2015)	IP Dent	Bridge (4 à 6)	7 20	7 20	3 ans	32% 6%	71% 15%
(Tartaglia, Sidoti, & Sforza, 2015)	IP Dent	Couronne Bridges Couronne Bridge	88	20 104 130 49	7 ans		1%
(Naenni, Bintl, Sax, Hämmerle, & Sailer, 2015)	Dent	Bridge 3	36	18 press 18 strat	3 ans		40% 20%
(Esquivel-Upshaw, Clark, Shuster, & Anusavice, 2014)	IP	Bridge 3	55	36 CC 36 CCM	2 ans		1,50% 1% (non sig)
(Burke et al., 2013)	Dent	Bridge	28	33	5 ans		24%
(Larsson & Von Steyern, 2013)	IP	Bridge complet bas	9	9	8 ans	40%	88%
(Lops, Bressan, Chiapasco, Rossi, & Romeo, 2013)	IP	Couronne	85	47 CCM 38 CC	5 ans	6,30% 10%	6,30% 10%
(Papaspriidakos & Lal, 2013)	IP	Bridge complet	14	16	3±1 ans		37,50%
(Rinke et al., 2013)	Dent	Couronne	49	48 CCM 52 CC	3 ans	2% 2%	2% 2%
(Zembic, Bösch, Jung, Hämmerle, & Sailer, 2013)	IP	Couronne	22	10 CCM 18 CC	5 ans	30% 0	30% 0
(Ohlmann, Eiffler, & Rammelsberg, 2012)	Dent	Cantilever		10 CCM 11 CC	2 ans		0 18%
(Ortorp, Kihl, & Carlsson, 2012)	Dent	Couronne	162	205	5 ans	3%	3%
(Peláez, Cogolludo, Serrano, Lozano, & Suárez, 2012)	Dent	Bridge 3	17	33	3 ans		10%

	IP/Dent	Type de rest.	Patients	Éléments	Durée	Ecaillage (unit)	Ecaillage (proth)
(Sagirkaya et al., 2012)	Dent	Bridge Couronne	59	107 160	4 ans		0,00%
(Salido et al., 2012)	Dent	Bridge 4	10	17	4 ans		17%
(J Schmitt, Goellner, Lohbauer, Wichmann, & Reich, 2012)	Dent	Bridge 3 4	25	25	5 ans		24%
(Schmitter, Mussotter, Rammelsberg, Gabbert, & Ohlmann, 2012)	Dent	Long Bridge 4 à 7		30	5 ans		27%
(Sorrentino, de Simone, Tetè, Russo, & Zarone, 2012)	Dent	Bridge 3	37	48	5 ans		6%
(Vigolo & Mutinelli, 2012)	Dent	Couronne	60	20 Zir Procera 20 Zir Lava 20 CCM	5 ans		42%
(F Beuer et al., 2010)	Dent	Couronne Bridge	38	50 18	3 ans		0 28%
(Johannes Schmitt, Wichmann, Holst, & Reich, 2010)	Dent	Couronne	10	19	3 ans		5%
(Tsumita, Kokubo, Ohkubo, Sakurai, & Fukushima, 2010)	?	Bridge	20	21	2,5 ans		14%
(Florian Beuer, Edelhoff, Gernet, & Sorensen, 2009)	Dent	Bridge 3	19	21 Zir Press	3 ans		0%
(I Sailer, Gottnerb, Kanelb, & Hammerle, 2009)	Dent	Bridge 3 5	59	38 CCM 38 Zir	3,5 ans		19% 25%
(Edelhoff et al., 2008)	Dent	Bridge 3 6	17	21	3 ans		14%
(Molin & Karlsson, 2008)	Dent	Bridge 3	18	19	5 ans		0
(Ohlmann, Rammelsberg, Schmitter, Schwarz, & Gabbert, 2008)	Dent	Bridge d'Inlays		30	1 an		13%
(Tinschert et al., 2008)	Dent	Bridge	46	65	3 ans		6%
(Irena Sailer et al., 2007)	Dent	Bridge 3 5	45	57	5 ans		15%
(Raigrodski et al., 2006)	Dent	Bridge 3	16	20	2,5 ans		25%
(Vult Von Steyern, Carlson, & Nilner, 2005)	Dent	Bridge 5	18	23	2 ans		13%

Tableau 1 : Récapitulatif de différentes études cliniques traitant de la problématique de l'écaillage

2.2 Etudes du phénomène d'écaillage et hypothèses formulées

2.2.1 Caractérisation de l'écaillage

Comme déjà explicité, l'écaillage est une rupture cohésive de la céramique cosmétique émaillée, contrairement à la délamination qui est une rupture adhésive dont le point de rupture se situe entre la céramique d'émaillage et l'armature.

Si la distinction entre les deux modes de fracture est difficile voire impossible à faire cliniquement, des techniques de fractographie sur réplique en plâtre permettent d'affiner cette analyse (Scherrer, Quinn, Quinn, & Wiskott, 2007). Les études cliniques montrent une prévalence supérieure de la rupture cohésive de la céramique cosmétique par rapport au phénomène de rupture adhésive (Koenig et al., 2013; Pang, Chughtai, Sailer, & Zhang, 2015). L'écaillage serait donc le mode de défaillance par défaut des prothèses et la délamination, un cas particulier. Leurs prévalences respectives sont de 15% et de 2,7% (Koenig, 2013).

Le point faible expliquant la majeure partie de la prévalence des fractures de la céramique cosmétique sur armature zircone ne se situerait donc pas à l'interface, mais au cœur du matériau cosmétique.

Lorsqu'on recherche la cause de l'écaillage, on peut formuler pour première hypothèse la potentielle faiblesse des propriétés mécaniques de la céramique cosmétique utilisée pour émailler la zircone, comparée à celles de la céramique utilisée sur armature métallique.

En effet, afin d'abaisser le coefficient de dilatation thermique de la céramique pour le rendre compatible avec celui de l'armature en zircone (plus faible que celui du métal : autour de 14 à $15 \cdot 10^{-6} \text{°C}^{-1}$ pour le métal selon l'alliage utilisé, contre de $10,5 \cdot 10^{-6} \text{°C}^{-1}$ pour la zircone Y-TZP), la teneur en leucite a été diminuée. La leucite est l'un des éléments constituant la céramique d'émaillage. C'est un minéral feldspathoïde de formule KAlSi_2O_6 qui a la particularité d'avoir un coefficient de dilatation thermique élevé ($22 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$). Si l'abaissement du taux de leucite permet de diminuer le coefficient de dilatation thermique de la céramique, il est également susceptible d'influencer sa résistance à la fracture. Certains auteurs observent

ainsi qu'en dessous de 20%, il y a une corrélation entre le taux de leucite et la résistance à la fracture et qu'au-delà de 30%, les propriétés mécaniques baissent significativement (Cesar, Yoshimura, Miranda Júnior, & Okada, 2005; Kon et al., 1994). Dans leur étude de 2010, Quinn *et al.* comparent deux céramiques, destinées à l'émaillage du métal pour l'une et de la zircone pour l'autre, à l'aide du test de fracturation d'angle, mais ne relèvent pas de différence significative. Une autre étude s'intéressant au comportement mécanique de la zircone émaillée avec deux céramiques différentes, avec et sans leucite, échoue à nouveau à mettre en évidence une différence significative (Meirelles, Spigolon, Borba, & Benetti, 2016).

Une fois traitée la question de la résistance intrinsèque de la céramique d'émaillage spécifique à la zircone, les causes majoritairement rapportées pour expliquer la prévalence de l'écaillage sur armature zircone sont :

- un défaut de conception de l'infrastructure ;
- un défaut de préparation de la surface de l'infrastructure ;
- une incompatibilité entre la céramique cosmétique et l'infrastructure générant une contrainte résiduelle en tension dans la céramique.

2.2.2 Défaut de conception de l'infrastructure

La résistance à la flexion, évaluée par flexion trois points de barreaux de zircone émaillée (partie cosmétique sous tension), est inversement proportionnelle à l'épaisseur de la céramique cosmétique (Benetti, Pelogia, Valandro, Bottino, & Bona, 2011). Il existe plusieurs explications possibles à ce résultat.

Tout d'abord, l'augmentation de l'épaisseur de céramique cosmétique majore la probabilité d'inclusion d'un défaut susceptible d'initier une fracture.

Ensuite, la céramique cosmétique étant un matériau fragile, l'augmentation de son épaisseur diminue le soutien par la couche d'armature. Lors de la réalisation d'une prothèse, il est préférable de soutenir la céramique cosmétique par le matériau d'infrastructure, plus

résistant. Son dessin doit donc majorer le soutien en évitant les porte-à-faux et favoriser un travail en compression plutôt qu'en cisaillement (Guess, Bonfante, Silva, Coelho, & Thompson, 2013; Ha et al., 2016; Rosentritt, Steiger, Behr, Handel, & Kolbeck, 2009).

Enfin, il convient de rappeler que la zircone et la céramique feldspathique sont de bons isolants thermiques : une épaisseur plus importante augmente le gradient thermique qui s'établit au sein de la céramique d'émaillage lors du refroidissement et majore ainsi l'inhomogénéité de la température de l'échantillon. Le même raisonnement s'applique lorsque l'épaisseur de céramique cosmétique varie sur le même échantillon. Il est donc préférable de réaliser une infrastructure qui ménage l'espace le plus uniforme possible pour la céramique cosmétique (Rosentritt et al., 2009). Cette inhomogénéité est d'autant plus marquée que la vitesse de refroidissement est rapide (Benetti, Kelly, Sanchez, & Della Bona, 2014). La Figure 22 illustre les variations du gradient thermique en fonction du mode de refroidissement et de la forme de la couche de céramique.

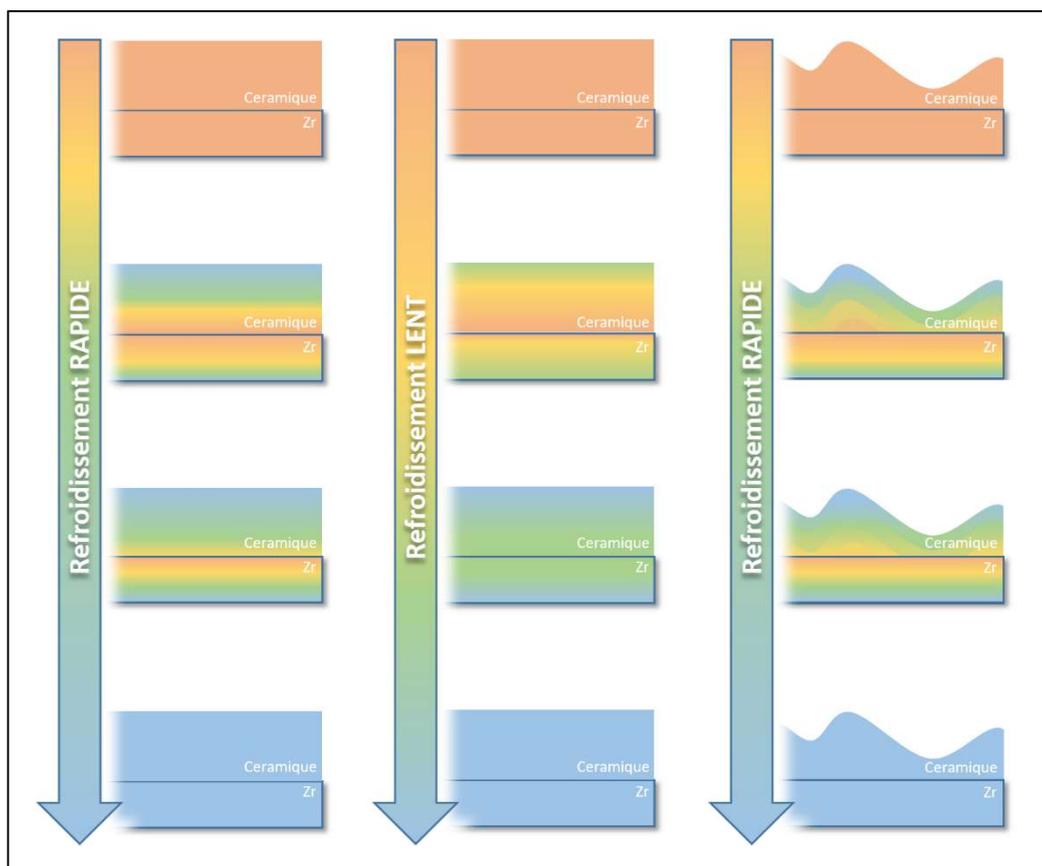


Figure 22 : Schématisation des gradients thermiques lors du refroidissement, en fonction de la vitesse de refroidissement et de la forme de l'émaillage. Les effets de bord n'ont pas été schématisés.

2.2.3 Défaut de préparation de la surface de l'infrastructure

De nombreuses études se focalisent sur la recherche et la correction d'un défaut d'adhésion entre la céramique cosmétique et l'infrastructure zircon. La question de la préparation de la surface de zircon est donc largement débattue.

La préparation de l'armature d'une prothèse céramo-métallique passe par une étape de sablage. Cette étape, sans risque pour le métal, s'avère moins anodine pour une armature en zircon. En effet, l'énergie cinétique apportée lors du sablage peut générer une transformation de phase (quadratique vers monoclinique) des grains de zircon situés en surface (Sato, Yamada, Pezzotti, Nawa, & Ban, 2008; Wang, Zhang, Bian, & Kong, 2014a) et un développement de micro-fissures.

Si la transformation de phase est réversible par un procédé de régénération à haute température, cette étape ne rétablit en rien l'intégrité de surface du matériau : les fissures restent présentes. Mais pour certains (Nakamura et al., 2009), un sablage à faible pression (0,4 MPa) augmente l'accroche micromécanique entre la couche de céramique et l'infrastructure, et serait donc un procédé favorable.

Certains résultats divergent au point de ne recommander aucun traitement de surface de l'armature (Wang et al., 2014a).

2.2.4 Incompatibilité entre la céramique cosmétique et l'infrastructure

La stabilisation de la céramique cosmétique sur l'armature de soutien est en partie due aux contraintes résiduelles qui se forment au sein des deux matériaux.

Ces contraintes se développent au cœur des matériaux lors de l'étape de refroidissement et de solidification de la céramique cosmétique.

Avant cuisson, la céramique est appliquée sous forme d'un mélange poudre/liquide à la surface de l'armature. La montée en température évapore le reste de liquide et fait passer la poudre de céramique en phase visqueuse. A mesure que la température augmente, la céramique se ramollit et les grains fusionnent. A l'exception de l'évaporation, il se produit le même phénomène lors de la réalisation d'un recuit.

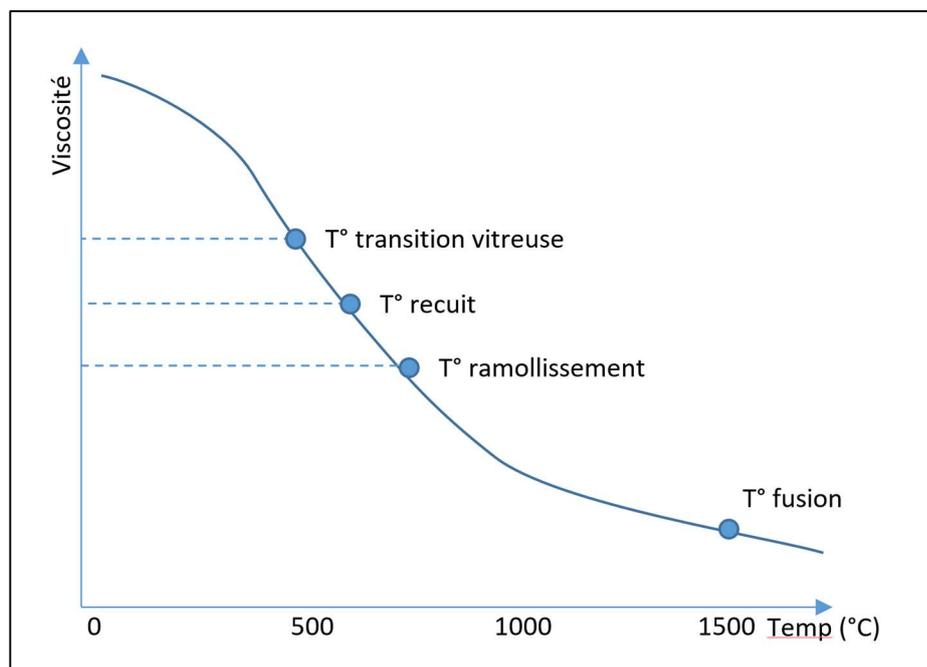


Figure 23 : Variation de la viscosité d'une céramique en fonction de la température et valeurs remarquables

Lorsque la température augmente, la viscosité diminue (Figure 23). Le premier palier est celui de la température de transition vitreuse qui sera définie au paragraphe suivant. Le second palier correspond à la température de recuit. Cette température est définie comme celle au-delà de laquelle le matériau est libéré de ses contraintes internes. Le troisième palier

définit la température de ramollissement au-delà de laquelle le matériau s'écoule sous son propre poids. Puis, à une température bien plus élevée, le matériau devient liquide car il atteint le point de fusion.

La température de transition vitreuse, proche de celle de recuit, est une valeur mesurée par dilatométrie (Figure 24). En effet, lors de sa montée en température, la céramique évolue selon deux segments distincts : un premier qui s'étend de la température ambiante à la température de transition vitreuse et un second, au-delà. La variation dimensionnelle du matériau en fonction de la température reste linéaire mais la pente de ces deux segments diffère. La température de transition vitreuse est définie comme celle du point d'inflexion.

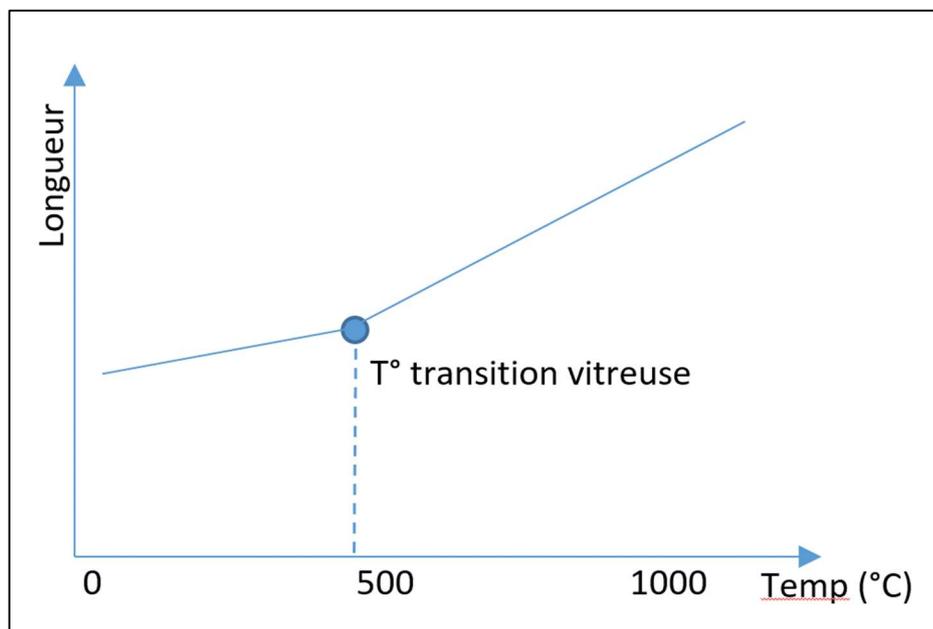


Figure 24 : variation de la longueur mesurée d'un échantillon en fonction de la température.

Durant la cuisson, lorsque l'échantillon atteint une température élevée, supérieure à la température de recuit, toutes les contraintes internes sont relaxées. Au moment du refroidissement, les contraintes internes vont se former ou se reformer lors de la phase de durcissement et de solidification.

Il paraît donc capital d'identifier l'origine de la formation de ces contraintes résiduelles pour établir une éventuelle relation avec la problématique clinique de l'écaillage.

La viscosité et la mouillabilité de la céramique appliquée sur l'armature semblent des paramètres évidents de la cohésion entre les deux couches. Ainsi, il a été proposé d'émailler une première couche d'accroche de fine épaisseur avec une céramique plus liquide, pour optimiser l'étalement de cette couche sur le support (Renan Belli et al., 2016; Monaco, Tucci, Esposito, & Scotti, 2014; Nakamura et al., 2009; Tada, Sato, & Yoshinari, 2012; Yoon, Yeo, & Han, 2016).

Cependant, d'autres études montrent que cette première couche, appelée « *liner* » serait davantage un facteur négatif pour la pérennité de la restauration. Les auteurs concluent qu'il est préférable de sabler la surface de l'armature : ils mettent en évidence une fragilité de la zone de céramique cosmétique située à l'interface avec la zircone. Cette faiblesse serait la conséquence d'une interdiffusion entre la céramique d'émaillage et le matériau de structure. L'échange viendrait modifier les propriétés mécaniques et/ou thermodynamiques de la céramique cosmétique (H.-J. Kim, Lim, Park, & Vang, n.d.; H. J. Kim, Lim, Park, & Vang, 2011; Wang, Zhang, Bian, & Kong, 2014b).

Certains auteurs préconisent également de modifier la surface de l'armature, avant émaillage, par un procédé tribochimique, qui transforme la nature chimique d'une surface par projection de matière. Dans notre cas, on génère un dépôt de silice par sablage de grains d'alumine recouverts de silice. Cette dernière, sous l'effet de l'énergie cinétique, vient s'agréger à la surface sablée. L'inclusion de silice à la surface de la zircone semble améliorer la mouillabilité et donc favoriser l'étalement de la céramique.

Enfin, les modèles de recherche utilisés, de géométrie simple, ne représentent pas fidèlement la configuration tridimensionnelle des prothèses dentaires utilisées en clinique (DeHoff, Barrett, Lee, & Anusavice, 2008). Cette limitation est fondamentale et se traduit par la nécessité, toujours d'actualité, de réaliser des études cliniques de longue durée afin de valider une nouvelle technique.

2.3 Origine des contraintes résiduelles

Une contrainte résiduelle inadéquate associée aux contraintes mécaniques de la cavité buccale semblent être à l'origine du taux important de fractures cohésives qu'on observe cliniquement sur les couronnes et bridges à infrastructure zircone (M. V. Swain, 2009). Il est difficile de visualiser la contrainte résiduelle dans un matériau, d'autant plus que cette contrainte n'est pas homogène.

La littérature existante permet néanmoins de sélectionner plusieurs hypothèses.

2.3.1 Influence du matériau constituant l'armature

Dans leur étude par la méthode du *hole-drilling* (ou trou incrémental en français), dont le principe de fonctionnement sera développé au chapitre 5, Mainjot et Collaborateurs (A. K. Mainjot, Schajer, Vanheusden, & Sadoun, 2011c) adaptent au domaine dentaire une méthode industrielle de mesure des contraintes résiduelles. En calculant les contraintes résiduelles présentes dans la céramique cosmétique d'un disque bicouche cosmétique/armature, ils mettent en évidence une différence d'intensité de ces contraintes en fonction du substrat de l'armature (Figure 25). Ainsi, si le profil de ces contraintes diffère peu à la surface de l'échantillon, avec une zone en compression, il s'inverse graduellement pour passer en tension entre 0,5 et 1 mm de la surface. Le différentiel est alors plus marqué avec une intensité accrue pour les contraintes mesurées sur les échantillons à armature zircone.

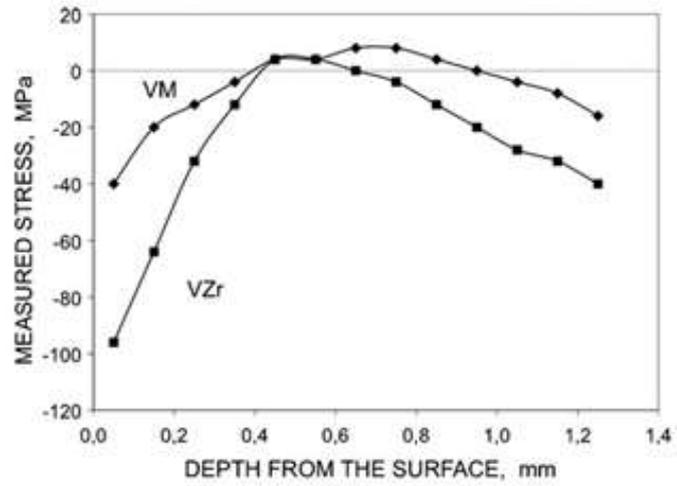


Figure 25 : Comparaison des profils de contraintes typiques selon la profondeur au niveau de la céramique d'émaillage d'un substrat métallique (VM) ou d'un substrat en zircon (VZr). Les contraintes sont en tension si la mesure est positive et en compression si la mesure est négative (source : Mainjot, 2011).

2.3.2 Influence de l'épaisseur de céramique cosmétique sur les contraintes résiduelles

La même équipe poursuit ses travaux en s'intéressant cette fois aux contraintes résiduelles en fonction de l'épaisseur de céramique cosmétique. Il apparaît tout d'abord que les échantillons les plus épais sur armature zircon (3mm de cosmétique) fracturent spontanément. Ensuite, l'analyse des contraintes montre un comportement totalement différent en fonction du substrat.

Pour les échantillons céramo-métalliques (Figure 26) les contraintes résiduelles en compression relevées en surface diminuent puis ré-augmentent sur une épaisseur moyenne de 0,5 à 1 mm. Ces contraintes diminuent lorsque l'épaisseur de cosmétique s'accroît. L'influence du différentiel de coefficient de dilatation thermique entre l'armature et la céramique cosmétique peut expliquer ce phénomène : l'armature se contracte davantage lors du refroidissement et met en compression la céramique. Plus l'on est proche de l'interface et plus ce phénomène est marqué.

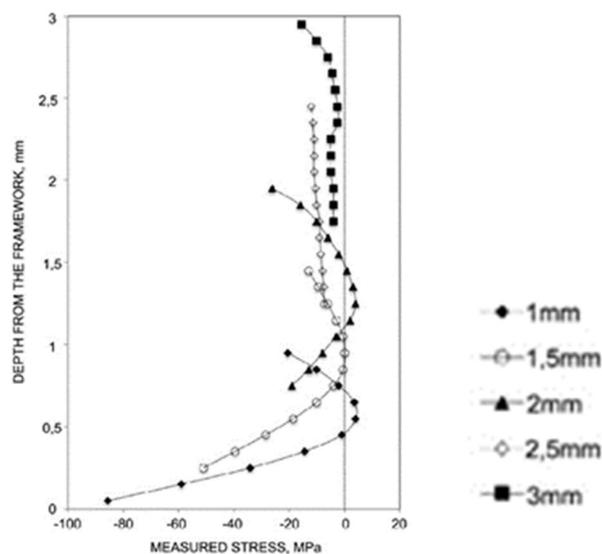


Figure 26 : Contraintes résiduelles mesurées par le méthode du trou incrémental en fonction de la profondeur du forage, sur des échantillons céramo-métalliques dont l'épaisseur d'émaillage varie de 1 à 3mm (source : Mainjot, 2011).

En ce qui concerne la céramique sur zircon (Figure 27), on observe le même phénomène : la compression en surface diminue pour augmenter de nouveau à 1 mm de profondeur. Il n'existe cependant pas de diminution des contraintes relevées en surface en

fonction de l'épaisseur. La proximité de l'armature ne semble pas jouer le même rôle. L'échantillon de 1,5 mm de cosmétique présente même un profil de contraintes atypique avec un passage en tension à 0,6 mm de la surface.

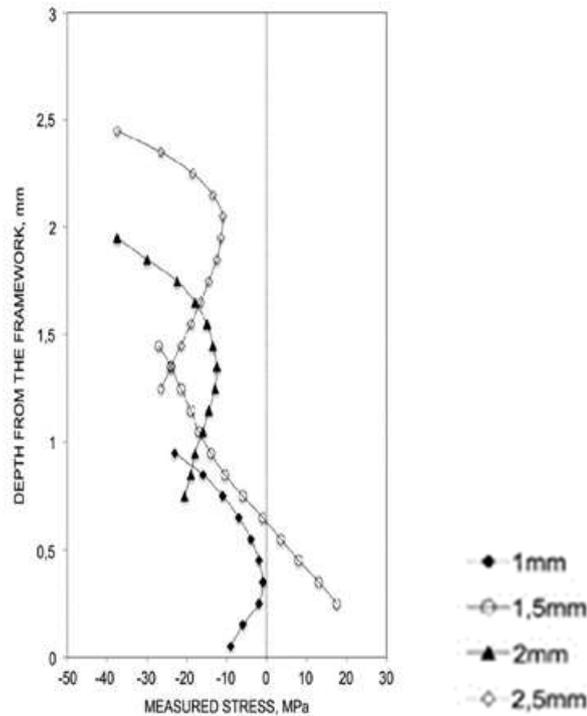


Figure 27 : Contraintes résiduelles mesurées par la méthode du trou incrémental en fonction de la profondeur du forage, sur des échantillons émaillés sur armature zircone dont l'épaisseur d'émail varie de 1 à 2,5mm (source : Mainjot, 2011).

On conclue que l'épaisseur de céramique influe sur le profil des contraintes enregistrées en surface, avec une différence importante selon que l'armature soit en zircone ou en métal.

2.3.3 Influence du refroidissement

L'établissement de contraintes résiduelles néfastes pourrait être la conséquence d'une différence majeure entre l'armature zircone et l'armature métallique (dont le protocole d'émaillage s'est inspiré), à savoir leurs propriétés thermiques. En effet, la zircone est un excellent isolant thermique, tandis que les métaux sont de bons conducteurs. Ceci pourrait expliquer l'établissement d'un moindre gradient thermique lors du refroidissement en présence d'une armature métallique. Un refroidissement rapide est habituellement recherché pour obtenir un effet de trempe : elle permet de figer la surface du matériau cosmétique et y favorise le développement de contraintes résiduelles en compression. (Göstemeyer et al., 2010). Dans le cas d'une armature en zircone, le différentiel thermique engendré deviendrait alors problématique (Benetti, Kelly, & Della Bona, 2013; M. V. Swain, 2009; Tholey, Swain, & Thiel, 2011).

Dans une étude des contraintes résiduelles internes par la méthode du trou incrémental, Amélie Mainjot relève qu'un refroidissement lent génère davantage de contraintes résiduelles en tension (défavorables) qu'un refroidissement rapide (A. K. Mainjot, Schajer, Vanheusden, & Sadoun, 2012).

Une étude de 2013 (Renan Belli, Lohbauer, et al., 2013) utilisant des échantillons de forme anatomique fait la distinction entre deux modes de refroidissement, lent et rapide. Elle conclut sur l'aspect bénéfique d'un refroidissement lent si la céramique utilisée possède un coefficient de dilatation thermique éloigné de celui de l'armature en zircone. Dans une seconde étude, la même équipe étudie la morphologie des lignes de fracture de différentes couronnes en céramique sur armature zircone. Elle parvient à différencier deux formes différentes en fonction du différentiel de dilatation thermique qui existe entre le matériau d'armature et la céramique d'émaillage. En revanche, ils ne relèvent aucune distinction en fonction du mode de refroidissement (Renan Belli, Petschelt, & Lohbauer, 2013).

2.3.4 Influence de l'écart de coefficient de dilatation thermique sur les contraintes résiduelles

Une étude en photoélasticimétrie de 2012 met en évidence le rôle du différentiel de coefficient de dilatation thermique entre la céramique de couverture et l'armature, dans la formation de contraintes résiduelles (R Belli et al., 2012).

Tout matériau va subir une variation volumique en fonction de la variation de température. Si les coefficients de dilatation thermique de l'armature et du substrat sont identiques, les deux matériaux vont se contracter de la même façon lors du refroidissement. En théorie, il n'y aura cela ne génèrera aucune contrainte. En pratique, les coefficients de dilatation thermique des deux matériaux diffèrent. La solidarisation de deux matériaux qui se contractent différemment lors du refroidissement engendre des contraintes internes de part et d'autre de l'interface. Plus le matériau a un faible module d'élasticité, et plus il va relâcher ces contraintes en tentant de se déformer élastiquement. Un matériau plus rigide va emmagasiner ces contraintes jusqu'à la fracture éventuelle.

Cependant, il s'agit d'un raisonnement simplifié car si l'armature en zircone est relativement homogène, la céramique cosmétique est très inhomogène puisque constituée d'inclusions cristallines dans une phase vitreuse. Le coefficient de dilatation thermique global de la céramique correspond à l'intégration des coefficients de tous les éléments qui la constituent. Les cristaux de leucite présentent par exemple un très fort coefficient de dilatation thermique. Le coefficient de dilatation thermique de la céramique va donc augmenter en fonction de sa teneur en leucite. La contraction de la céramique sur l'armature lors du refroidissement n'est donc pas homogène, pour cette simple raison. A cette constatation s'ajoutent la variabilité des épaisseurs des différents matériaux, l'anatomie complexe des prothèses dentaires, le manque d'homogénéité thermique du four, l'inhomogénéité de diffusion thermique dans les matériaux, ce qui est d'autant plus vrai avec l'armature en zircone, reconnue pour ses propriétés d'isolant thermique.

Lorsque les matériaux utilisés présentent des coefficients de dilatation thermique compatibles, il existe, à température ambiante, une mise en compression de la céramique cosmétique, qui en augmente les propriétés mécaniques. Il s'agit du même phénomène que

les éléments précontraints utilisés dans le bâtiment. Une incompatibilité est susceptible d'entraîner une inversion de ces contraintes résiduelles, mettant la céramique cosmétique en tension, ce qui va fortement dégrader ses propriétés mécaniques. Il est possible d'imaginer que les contraintes résiduelles en compression agissent comme un cerclage, l'initiation et la propagation d'une fissure sont alors limitées. Il faut cependant remarquer que si ces contraintes sont trop importantes, comme on pourrait le voir avec un cerclage, des fractures parallèles au plan d'application des contraintes peuvent apparaître. A l'inverse, des contraintes résiduelles en tension ont tendance à favoriser une traction sur le matériau qui favorise la propagation des fissures dans un plan perpendiculaire à celui sur lequel s'appliquent les contraintes.

Cette question a été largement étudiée dans les années 70-80 au moment de l'apparition des armatures en alliage nickel-chrome. Alors que la céramisation des armatures en alliage d'or était maîtrisée empiriquement depuis longtemps, le changement de matériau d'armature a posé des problèmes. Cependant, l'absence de test de référence pour valider leur compatibilité est une difficulté majeure (Benetti, Della Bona, & Kelly, 2010). Le coefficient de dilatation thermique de la céramique cosmétique, mesuré entre les températures de transition vitreuse et ambiante, est choisi traditionnellement et de manière totalement empirique, légèrement inférieur à celui de l'armature afin qu'il génère des contraintes résiduelles en compression dans la céramique cosmétique.

Aucune méthode reproductible permettant de déterminer le différentiel idéal n'est décrite et utilisée comme norme. On ne peut trouver que des ordres de grandeur de ces coefficients (DeHoff et al., 2008).

Ainsi, dès 1985, Walton et O'Brien, dans une étude sur des disques et des sphères en alliage nickel-chrome émaillés, relèvent que tous les échantillons présentant un différentiel $\Delta\alpha = \alpha_a - \alpha_c$ de $-2,4 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ à $+1 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ n'ont pas fracturé, tandis que les échantillons compris entre $1,4 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ et $2,7 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ont fracturé sur des géométries sphériques mais pas sur des disques (Walton & O'Brien, 1985). Enfin, tous les échantillons supérieurs à $2,7 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ont fracturé, quelle que soit la géométrie.

Dans une autre étude sur des échantillons en forme de bridges en alliage de nickel chrome émaillés, les auteurs relèvent qu'un $\Delta\alpha$ de $+0,7.10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ne génère pas de fracture dans le laps de temps évalué par l'étude. En revanche, les échantillons céramisés avec un différentiel $\Delta\alpha$ de $+1,8.10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ et $+2,3.10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ fracturent (Anusavice, Dehoff, Gray, & Lee, 1988).

La signification de ces chiffres reste cependant très relative car il est difficile d'isoler un seul paramètre. Ainsi, d'autres facteurs sont aussi relevés tels que la viscosité, la mouillabilité, la vitesse de refroidissement (Bertolotti, 1980; Rues, Kröger, Müller, & Schmitter, 2010), ou encore la conductivité thermique.

Une étude plus récente qui s'intéresse cette fois à l'émaillage d'armature en vitrocéramique (Steiner, Kelly, & Giuseppetti, 1997) détermine le type de fracture associée à des contraintes en compression ou en tension de la céramique d'émaillage. Elle ne relève pas de fracture en dessous d'un $\Delta\alpha$ de $0,6.10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. Cependant une remarque particulièrement intéressante explique que les contraintes en compression, décrites comme favorables dans la céramique cosmétique, sont équilibrées par des contraintes en tension dans l'armature. Ces contraintes dans l'armature ne sont pas problématiques lorsqu'elle est plutôt ductile comme c'est le cas des armatures métalliques mais si elle présente des propriétés mécaniques plus fragiles, telle l'armature en vitro céramique de l'étude, alors un trop grand $\Delta\alpha$ peut générer une fracture de l'armature elle-même.

Il faut aussi remarquer que dans toutes ces études, le protocole de cuisson est proche des recommandations du fabricant (avec parfois quelques modifications légères visant à optimiser l'homogénéité de la température de l'échantillon). L'échantillon est donc maintenu un temps relativement bref à une température élevée, au-dessus de T_g . La céramique cosmétique reste donc principalement à l'état solide, ce qui réduit les possibilités d'interactions chimiques entre le matériau d'armature et celui de couverture.

Les interactions susceptibles d'expliquer les contraintes résiduelles que ces études mettent en évidence, se situent donc à une échelle plus grande : il s'agit vraisemblablement de contraintes générées par l'inadéquation des variations dimensionnelles des deux couches

de l'échantillon lors du refroidissement. Bien évidemment, le différentiel de coefficient linéaire de dilatation thermique est en cause, mais il existe alors un phénomène indéterminé qui explique que pour un même différentiel, les contraintes résiduelles mesurées dans la céramique émaillée sur une armature en zircone diffèrent autant de celles mesurées pour une structure céramo-métallique.

3 Etude de l'influence des propriétés thermomécaniques sur les contraintes résiduelles

Ce chapitre a fait l'objet d'une publication en 2015 (annexe C) :

Influence of thermal expansion mismatch on residual stress profile in veneering ceramic layered on zirconia: Measurement by hole-drilling

Mainjot, Najjar, Jakubowicz-Kohen, & Sadoun, *Dental Materials*, 31(9), 1142–1149

Pour certains auteurs (R Belli et al., 2012), le différentiel de coefficient de dilatation thermique qui s'établit entre la céramique d'émaillage et l'armature en zircone ($\Delta\alpha$) serait le principal responsable des contraintes résiduelles développées au sein de la céramique cosmétique. Les choix retenus par les industriels qui préparent les poudres de céramique utilisées pour émailler des armatures en zircone ne seraient donc pas pertinents et expliqueraient à eux seuls les problématiques cliniques rencontrées avec ces matériaux.

Le travail réalisé ici a pour objet d'étudier le lien entre le coefficient de dilatation thermique de la céramique cosmétique – et donc le différentiel généré avec celui de l'armature – et le type de contraintes résiduelles qui se développent au sein de la couche d'émaillage.

Pour ce faire, on a émaillé des disques en zircone avec des céramiques cosmétiques, de différents coefficients de dilatation thermique. L'analyse des contraintes résiduelles permet de corréler le type de contrainte au coefficient de dilatation thermique choisi et de proposer éventuellement une alternative plus adéquate.

3.1 Matériel et méthodes

3.1.1 Céramiques d'émaillage

Nous avons testé sept céramiques d'émaillage différentes. Certaines sont fournies directement par le fabricant (céramique non colorée, VITA Zahnfabrik, Bad Säckingen, Germany : VM13, VM9 et VM7) ; les autres céramiques, « expérimentales », sont élaborées par mélange des poudres d'origine (Tableau 2). Ces compositions permettent d'obtenir des coefficients de dilatation thermique de valeur intermédiaire par rapport aux céramiques proposées par le fabricant. Le mélange s'est fait dans de l'éthanol, puis centrifugé à 800 tours par minute pendant 6 minutes afin d'optimiser l'homogénéité, puis séché.

Matériaux	Origine	Matériaux	Origine
VM7	Fabricant	VM11	50% VM9 + 50% VM13
VM8	50% VM7 + 50% VM9	VM12	75% VM9 + 25% VM13
VM9	Fabricant	VM13	Fabricant
VM10	75% VM9 + 25% VM13		

Tableau 2 : Origine des échantillons

3.1.2 Caractérisation par dilatométrie

Nous avons fabriqué deux barreaux de chaque matériau de dimensions 40 x 5 x 5 mm. Pour la de céramique, la poudre mélangée au liquide de modelage VITA VM a été condensée manuellement dans un moule rectangulaire en matériau réfractaire (fabriqué au laboratoire), puis frittée à 910°C (Four à céramique VITA VACUMAT 4000 Premium). Les barreaux de zircon ont été usinés (VITA In-Ceram YZ, VITA Zahnfabrik, Bad Säckingen, Allemagne), frittés dans un four VITA ZYRCOMAT pendant 2 heures à 1530°C, retouchés et régénérés à 1000°C pendant 15 minutes.

Nous avons placé les barreaux un par un dans un dilatomètre linéaire à piston (Netzsch DIL 402c, Sel, Allemagne) (Figure 28). L'échantillon est positionné dans l'enceinte chauffante

entre un palpeur en alumine et une cale. Le déplacement du palpeur est enregistré et donne ainsi une mesure de la taille de l'échantillon en fonction de la température. Les coefficients de dilatation thermique des différentes céramiques et de la zircone, ainsi que la température de transition vitreuse des céramiques d'émaillage, sont calculés à partir de ces valeurs.



Figure 28 : Dilatomètre linéaire à piston (Netzsch DIL 402c, Sel, Allemagne) (source www.netzsch-thermal-analysis.com)

3.1.3 Préparation des échantillons

Nous avons découpé des cylindres de 20 mm de diamètre dans un disque de zircone Y-TZP préfrittée (Figure 29), destiné à l'utilisation dans une machine CAD-CAM (VITA In-Ceram YZ, VITA Zahnfabrik, Bad Säckingen, Allemagne). Ces cylindres ont ensuite été tronçonnés à l'aide d'un disque diamanté monté sur une micro scie circulaire (Isomet, Buehler Ltd., Lake Bluff, IL, USA). Les disques ainsi obtenus ont été polis avec des disques à polir de 500 ANSI grit et 800 ANSI grit (Struers LabPol Polishing Machine, Copenhague, Danemark). 21 disques sont ainsi fabriqués puis frittés à 1530°C pendant 120 minutes (Four Zircomat, Vita Zahnfabrik, Bad Säckingen, Allemagne). Les disques obtenus après frittage mesurent 20 mm de diamètre et $0,7\pm 0,002$ mm d'épaisseur. Les disques sont ensuite régénérés à 1000°C pendant 15 minutes. Ce dernier traitement thermique permet de régénérer la phase quadratique au sein de la zircone, éliminant ainsi les phases monocliniques, conséquences possibles du polissage mécanique.

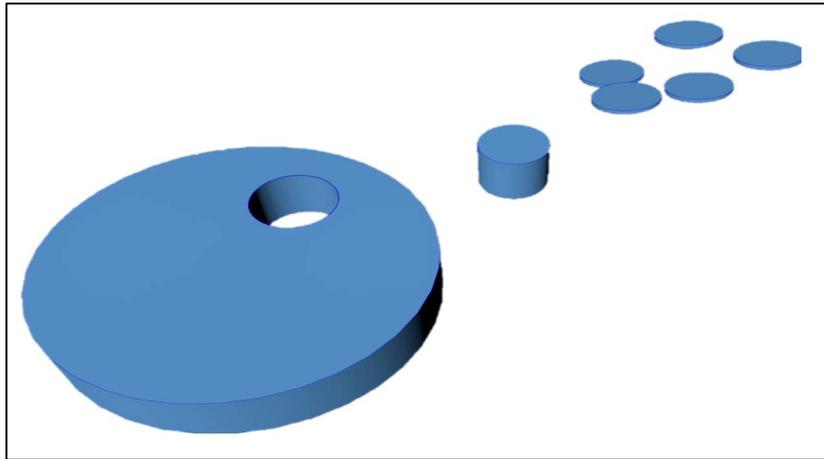


Figure 29 : Vue schématique de la fabrication des disques de zirconium à partir d'une galette destinée à l'utilisation en CAD-CAM.

La céramique est ensuite émaillée en trois couches successives (Figure 30) dans un four Vita Vacumat 4000 Premium (Vita Zahnfabrik, Bad Säckingen, Allemagne) en se référant aux conseils du fabricant.

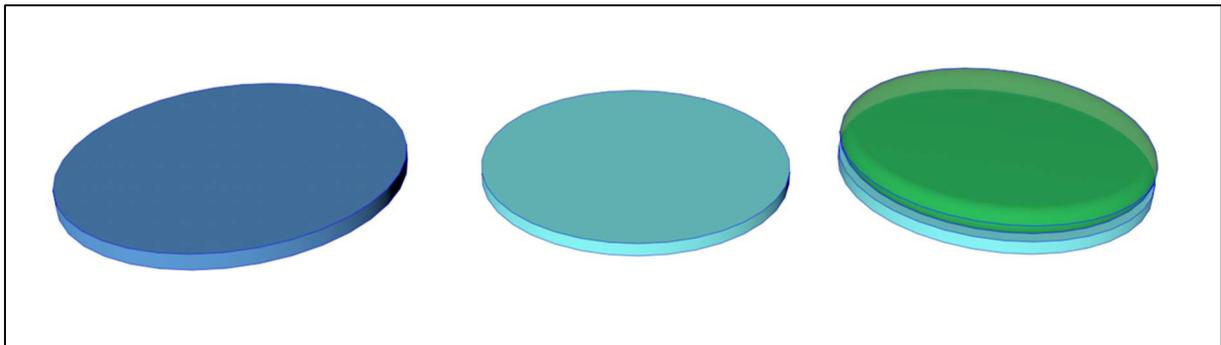


Figure 30 : Vue schématique du processus de fabrication de l'échantillon émaillé à partir d'un disque de zirconium préfritté. De gauche à droite : disque de zirconium préfritté, disque après frittage, disque après émaillage en trois couches

Enfin, la couche de céramique est polie avec des disques à polir de 150 ANSI grit et 500 ANSI grit (Struers LabPol Polishing Machine, Copenhague, Danemark) afin d'obtenir une épaisseur de céramique de $1,5 \pm 0,02$ mm.

Après cette dernière étape de polissage, les échantillons subissent une dernière étape de cuisson à 910 °C, afin de relaxer les contraintes résiduelles résultant du polissage au sein de la couche de céramique. Chaque échantillon est cuit seul dans le four et placé au centre du plateau de cuisson. Le refroidissement se fait simplement par ouverture de la porte du four

afin de copier ce qui est fait dans la plupart des laboratoires de prothèse. Les échantillons sont retirés du plateau une fois qu'ils ont atteints 200°C.

Le protocole ne s'écarte des recommandations du fabricant qu'en un seul point. L'échantillon est maintenu à 910°C pendant 6 minutes (au lieu d'une seule) afin d'assurer une température homogène en son sein.

3.1.4 Méthode de mesure par trou incrémental

3.1.4.1 Mise en place de la jauge de contrainte

Cette étape qui demande une grande précision est entièrement réalisée sous loupe binoculaire. Une jauge de contrainte (Figure 31) de type C « rosette » (N2K-06-030RR-350/DP, Vishay, Mavern, PA, USA) est positionnée au centre de la surface céramisée. Cette rosette est composée de 6 jauges mesurant les contraintes selon 3 axes, parallèlement à l'axe ou perpendiculairement pour chacun d'eux. La céramique est mordancée à l'acide fluorhydrique à 10% pendant 1 minute, puis nettoyée dans un bain à ultrasons contenant de l'alcool à 90°. La jauge est ensuite collée avec l'adhésif M-Bond 200, recommandé par le fabricant (Vishay, Mavern, PA, USA). L'ensemble est ensuite laissé au repos pendant une nuit afin de s'assurer de la prise complète de l'adhésif.

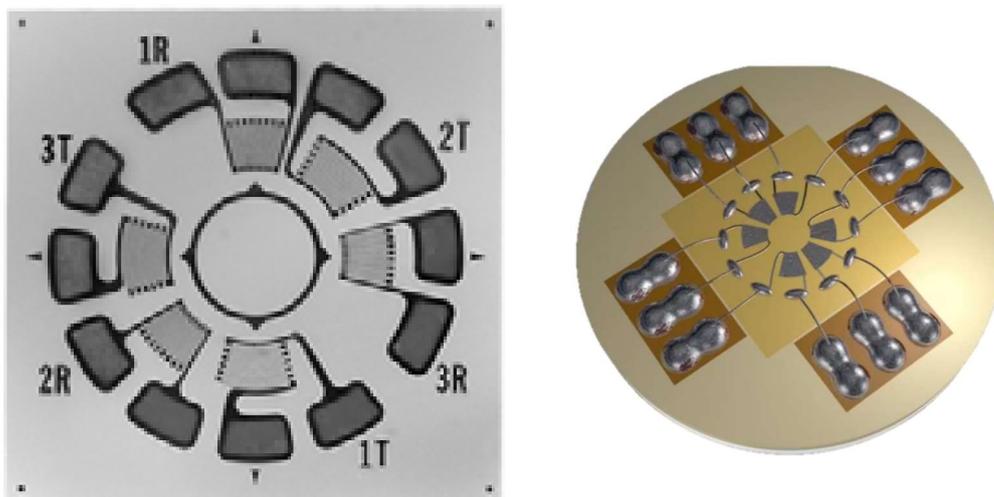


Figure 31 : A gauche, vue schématique de la jauge de contrainte « type rosette ». A droite, jauge de contrainte collée au centre de l'échantillon.

3.1.4.2 Circuit électrique de mesure

Les déformations des jauges sont microscopiques. Afin de mesurer cette déformation, on quantifie la variation de résistance électrique induite au niveau des jauges.

Lors du perçage de l'échantillon témoin, la surface se déforme en fonction de la relaxation des contraintes résiduelles autorisée par la perforation. Les jauges de contrainte

collées à cette surface suivent le même mouvement. Leur résistance varie de même. Les variations de tension sont extrêmement faibles : cette mesure se doit donc d'être particulièrement fine et nécessite un équipement particulier. La rosette de l'échantillon est connectée par un pont de Wheatstone à une rosette -contrôle collée sur un échantillon témoin, non percé (Figure 32). On mesure les tensions électriques à l'aide de matériel spécifique expérimental, composé entre autres d'une alimentation électrique de précision (Keithley 6221, Keithley Instrument Inc, Cleaveland, Ohio, USA) et trois nano-voltmètres (Keithley 2182A, Keithley Instrument Inc, Cleaveland, Ohio, USA). L'enregistrement informatique des valeurs se fait à l'aide du logiciel Labview (National Instruments, Austin, Texas, USA).

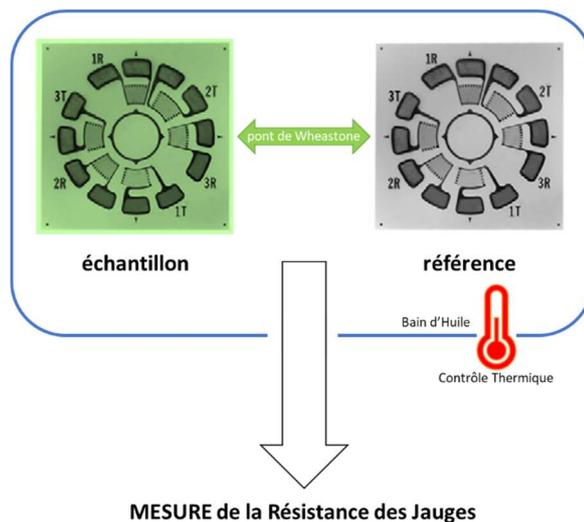


Figure 32 : Schéma de principe de la mesure de la résistance de jauges de contrainte

3.1.4.3 Contrôle thermique

Une fois la fraise positionnée au centre de l'échantillon à tester, la cuve qui contient l'ensemble du montage est remplie d'huile de silicone. Ce dispositif permet un contrôle thermique optimal, une lubrification du fraisage et une isolation électrique. Le contrôle de la température s'effectue grâce à un contrôleur Eurotherm 3208 (Eurotherm Ltd, Worthing, UK), afin d'éviter les perturbations électriques que pourraient engendrer les variations thermiques. On enregistre la température au niveau de l'échantillon à l'aide d'un thermocouple connecté au logiciel Labview (National Instruments, Austin, Texas, USA). Cette température est maintenue à $36 \pm 0,1$ °C.

3.1.4.4 Perçage

Une machine CAD-CAM Isel modifiée (CPM 3020, Houdan, France) permet de percer l'échantillon en son centre (Figure 33).

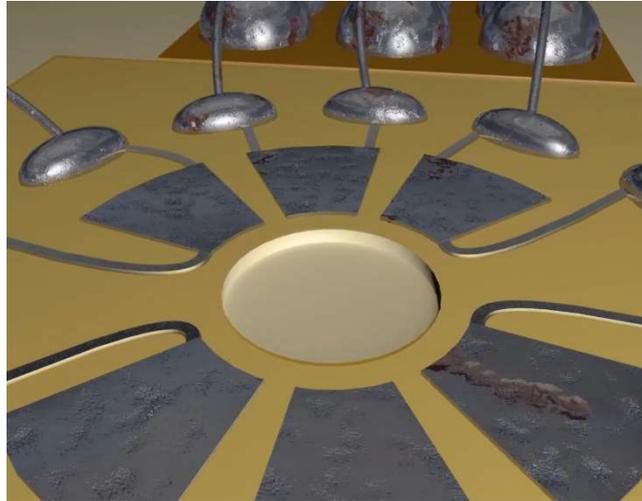


Figure 33 : Schéma du perçage au centre de l'échantillon, le dessin des jauges a été simplifié et ne rend pas compte de la réalité.

La fraise choisie permet d'atteindre le diamètre maximum utilisable (Fraise diamantée cylindrique de 2,5 mm de diamètre, Asahi Diamond Industrial Europe SAS, Chartres, France), ce qui majore ainsi la sensibilité du système de mesure (plus le diamètre est important et plus les contraintes à mesurer seront fortes). Le perçage se fait à 19 000 t/min avec une progression verticale par paliers de $0,1 \pm 0,01$ mm, que l'on contrôle avec un palpeur digital (Digimatic, Mitutoyo Corp. Kawasaki, Japon).

A la fin du perçage, l'échantillon est démonté et placé sous une loupe binoculaire afin de vérifier le diamètre et la concentricité de la perforation à l'aide d'un micromètre motorisé (Micro Control CV 78, Newport, Irvine, CA, USA). Cette étape permet également de contrôler l'intégrité de l'échantillon et l'absence de fêlure. En effet, malgré toutes les précautions prises, il est possible qu'une fêlure s'initie lors du perçage. Dans cette situation, des variations de contraintes anormalement élevées sont enregistrées, la mesure est alors rejetée.

3.1.4.5 *Analyse des contraintes :*

Pour chaque perçage, le dispositif mesure la résistance des jauges toute les secondes pendant toute la durée du perçage et au cours des dix minutes qui suivent. Ce choix allonge la durée de la manipulation, mais diminue les artefacts liés aux variations thermiques qu'engendre la rotation de la fraise. En utilisant un tableur (Excel, Microsoft Corp., Redmond, WA, USA), on ne retiendra que la moyenne des 200 dernières valeurs enregistrées.

On calcule la courbe du profil des contraintes, qui met en rapport les valeurs de contraintes résiduelles avec la profondeur du perçage, en se référant à la méthode standard ASTM E837-08 et dans un logiciel spécifique (H-Drill Software, Vishay, Malvern, PA, USA). Les limites de l'expérimentation ne permettent pas de mesurer ces contraintes sur une profondeur supérieure à 1,2 mm.

3.2 Résultats

3.2.1 Mesure du CTE et de Tg

Le Tableau 3 présente les moyennes des valeurs de la température de transition vitreuse des différentes céramiques étudiées, les moyennes des valeurs du coefficient de dilatation thermique de chaque matériau utilisé, ainsi que l'écart de coefficient de dilatation thermique ($\Delta\alpha$) entre le matériau d'armature et la céramique cosmétique.

Matériau	Moyenne Tg (°C)	Moyenne CTE ($\times 10^{-6} \text{°C}^{-1}$)	$\Delta\alpha$ ($\times 10^{-6} \text{°C}^{-1}$)	Fracture de la céramique
VM7	570 \pm 0	8,58 \pm 0,002	+3,2	OUI
VM8*	566 \pm 11	9,49 \pm 0,001	+2,3	OUI
VM9	544 \pm 1	10,41 \pm 0,006	+1,3	NON
VM10*	547 \pm 2	10,83 \pm 0,005	+0,9	NON
VM11*	547 \pm 3	11,51 \pm 0,017	+0,2	NON
VM12*	547 \pm 3	12,01 \pm 0,003	-0,3	OUI
VM13	525 \pm 5	13,10 \pm 0,002	-1,3	OUI
Y-TZP	sN/A	11,74 \pm 0,003	N/A	N/A

Tableau 3 : Moyenne et écart-type des températures de transition vitreuse mesurées (Tg) pour les différentes céramiques – originales et préparées (*); moyenne et écart-type des coefficients de dilatation thermique (CTE) des différents matériaux; et $\Delta\alpha$ ($\Delta\alpha = \text{CTE}(\text{Céramique}) - \text{CTE}(\text{Y-TZP})$). Dans la dernière colonne sont indiqués les échantillons pour lesquels la céramique s'est fracturée spontanément en sortie de four.

Certains échantillons (VM7 : $\Delta\alpha = +3,2 \cdot 10^{-6} \text{°C}^{-1}$; VM8 : $\Delta\alpha = +2,3 \cdot 10^{-6} \text{°C}^{-1}$; VM12 : $\Delta\alpha = -0,3 \cdot 10^{-6} \text{°C}^{-1}$; VM13 : $\Delta\alpha = -1,3 \cdot 10^{-6} \text{°C}^{-1}$) ont systématiquement montré des fractures cohésives spontanées au sein de la céramique cosmétique à la sortie du four (Tableau 3). Cette fracture apparaît après la première ou la deuxième cuisson. Evidemment, l'enregistrement des profils des contraintes résiduelles est impossible sur des échantillons fracturés (Figure 34).



Figure 34 : Photographie d'un échantillon fracturé (VM7/Y-TZP). L'armature zircone est en arrière-plan, encore recouverte d'une couche d'émaillage. Deux fragments de céramique se sont détachés au premier plan.

3.2.2 Analyse des profils des contraintes résiduelles :

Les profils des contraintes résiduelles ont pu être calculés pour trois types de céramique, la VM9, VM10 et VM11 (Figure 35):

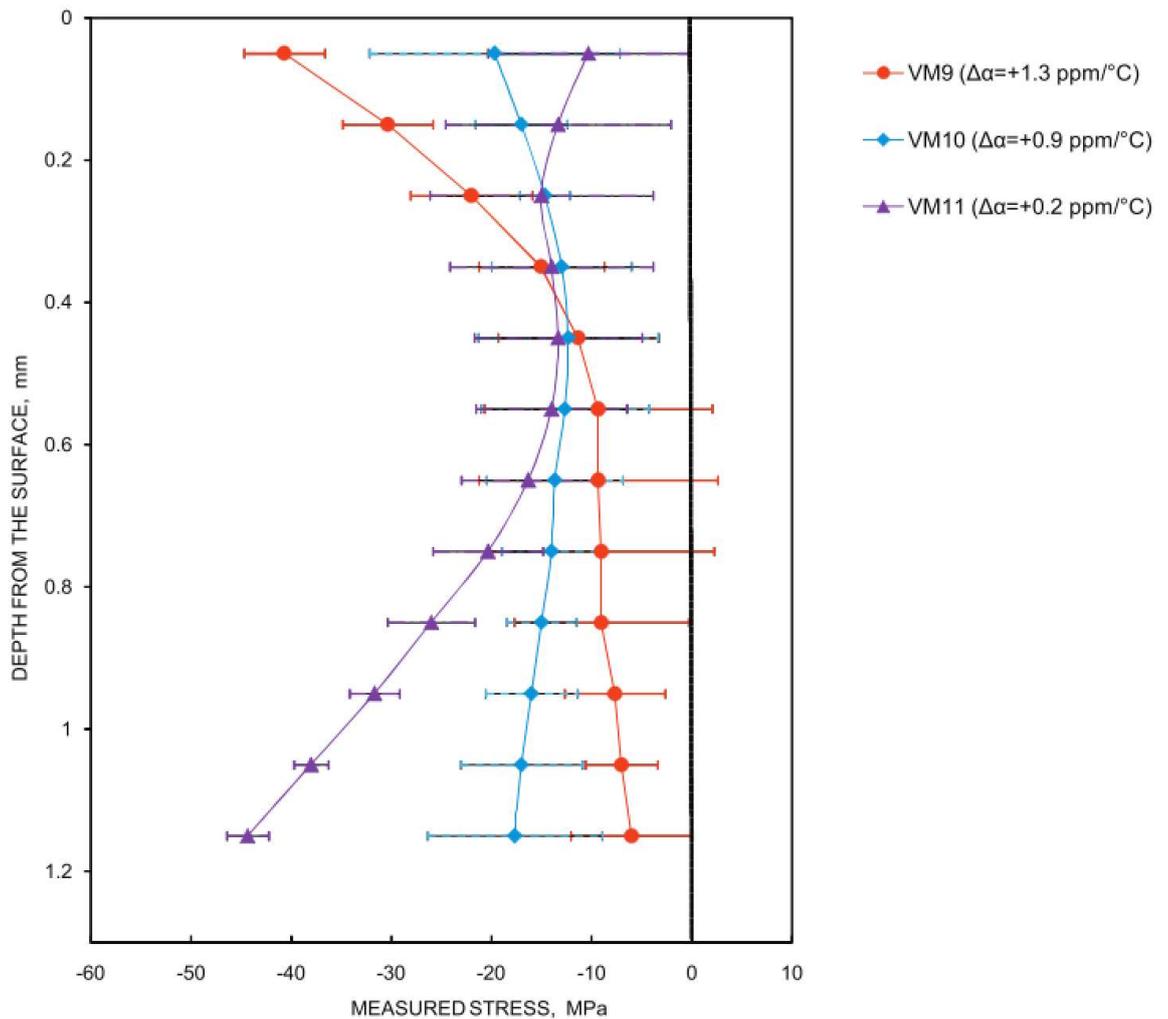


Figure 35 : Profil des moyennes des contraintes résiduelles calculées (et écarts-types) en fonction de la profondeur de la mesure par rapport à la surface de l'échantillon. Les valeurs négatives correspondent à une contrainte en compression, les valeurs positives à une contrainte en tension.

La céramique VM9 est celle recommandée par le fabricant. On calcule un différentiel de coefficient de dilatation thermique $\Delta\alpha$ de $+1,3 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ avec la zircone qui constitue l'armature. Les contraintes résiduelles calculées pour les échantillons de VM9 sont en compression à la surface (-41 MPa) et décroissent rapidement jusqu'à une profondeur de

0,6 mm, la décroissance se ralentit ensuite pour atteindre -6 MPa au niveau de l'enregistrement le plus profond, proche de l'armature.

Pour l'échantillon de VM10 qui présente un $\Delta\alpha$ de $+0,9.10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, les valeurs des contraintes calculées en surface sont plus faiblement en compression (-20 MPa) et décroissent jusqu'à une profondeur de 0,5 mm où elles atteignent -13 MPa. On note un point d'inflexion, puis la valeur repart à la hausse pour atteindre un maximum de -18 MPa pour la mesure la plus profonde.

Pour l'échantillon de VM11, qui présente un $\Delta\alpha$ de $+0,2.10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, les valeurs calculées des contraintes en compression sont encore plus faibles (-10 MPa) en surface puis elles augmentent avec la profondeur pour atteindre une valeur de -43 MPa au plus proche de l'armature.

3.3 Discussion

Il est très difficile de modéliser la manière dont se forment les contraintes résiduelles car il s'agit d'un phénomène complexe et multifactoriel. Il est donc encore capital de les mesurer afin de comprendre les échecs cliniques et puis de pouvoir construire et vérifier l'exactitude des modèles mathématiques. Ici, le protocole mis en œuvre permet de systématiser la forme et le mode de fabrication des échantillons pour maîtriser au mieux les facteurs susceptibles d'en faire varier les paramètres. La variable $\Delta\alpha$ est isolée et les mesures réalisées semblent mettre en évidence son influence sur le profil des contraintes résiduelles.

3.3.1 Influence du différentiel de dilatation thermique sur la survie des échantillons

Pour éviter un développement de contraintes résiduelles défavorables, il semble que le coefficient de dilatation thermique de la céramique cosmétique doive se situer dans une certaine plage de valeurs. Si le $\Delta\alpha$ est négatif, c'est-à-dire qu'au refroidissement, la céramique cosmétique se contracte plus que l'armature en zircone, la céramique se fracture spontanément, ce qui correspond aux observations réalisées lors de l'émaillage d'armatures métalliques. Pour les céramiques sur armature zircone, un différentiel trop important, bien que positif, mène aux mêmes conséquences. Les échantillons présentant un $\Delta\alpha$ de $+2,3 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ et plus ont fracturé : cela diffère des observations réalisées pour des échantillons de même morphologie utilisant une armature métallique (A. K. Mainjot et al., 2011c).

3.3.2 Influence du différentiel de coefficient de dilatation thermique sur les contraintes résiduelles

D'autres études récentes ont également mis en évidence la sensibilité de l'émaillage de la zircone aux coefficients de dilatation thermique. Une étude en photoélasticimétrie (R Belli et al., 2012) montre ainsi que les contraintes résiduelles sont très sensibles au coefficient de dilatation et ce, bien plus qu'au mode de refroidissement choisi (rapide ou lent). Une autre étude par micro-indentation aboutit aux mêmes conclusions (Wendler, Belli, Petschelt, & Lohbauer, 2015).

Dans notre étude, on peut remarquer que les contraintes résiduelles maximales calculées sont du même ordre de grandeur que celles précédemment mises en évidence en faisant varier la vitesse de refroidissement (A. K. Mainjot, Schajer, Vanheusden, & Sadoun, 2011a), ou le ratio épaisseur de céramique / épaisseur de l'armature en zircon (A. K. Mainjot, Schajer, Vanheusden, & Sadoun, 2011b). Nos résultats semblent donc cohérents avec les études précédentes.

Le comportement du matériau d'émaillage peut être analysé en délimitant deux régions distinctes : une zone superficielle et une zone profonde, proche de l'interface avec l'armature en zircon. Il apparaît que, pour les échantillons qui n'ont pas fracturé, plus $\Delta\alpha$ est élevé, plus la valeur des contraintes résiduelles enregistrée en surface est forte. Cette tendance s'inverse pour les valeurs de contraintes résiduelles profondes qui semblent augmenter quand $\Delta\alpha$ diminue.

Sur ce point, il est intéressant de comparer les valeurs des contraintes résiduelles calculées expérimentalement aux résultats escomptés par modélisation, en se référant aux travaux de Timoshenko, Hsueh et collaborateurs (Hsueh, Thompson, Jadaan, Wereszczak, & Becher, 2008; Timoshenko & Woinowsky-Krieger, 1959), repris par Swain (M. V. Swain, 2009).

Premier modèle mathématique :

Il calcule que pour un $\Delta\alpha$ de $+1.10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, on obtient une variation linéaire de la valeur des contraintes résiduelles de la surface de la céramique vers la profondeur, jusqu'à l'interface avec l'armature. A la surface, il décrit des contraintes résiduelles en tension qui passent en compression dans la zone la plus profonde et ce, quel que soit le matériau retenu pour constituer l'armature (zircon ou alumine dans cette étude).

Second modèle mathématique :

Le premier modèle est enrichi du gradient thermique généré pour différentes épaisseurs de matériaux. Il obtient alors des profils de contraintes résiduelles ressemblant à ceux que nous avons observé dans notre étude. Il décrit ainsi des profils non linéaires, présentant une surface en compression, décroissant jusqu'à parfois passer en tension, pour finalement présenter une nouvelle augmentation et finir en compression au plus proche de l'interface.

Différents paramètres permettent de prédire les contraintes résiduelles découlant des gradients thermiques au sein des différents matériaux qui constituent les échantillons. Il est ainsi possible d'isoler la conductivité thermique des matériaux, leurs volumes respectifs, et la vitesse de refroidissement à partir de la température de transition vitreuse (aucune contrainte n'est emmagasinée si le matériau est encore à l'état liquide).

Le phénomène appelé « effet de trempe », découlant du refroidissement rapide de la céramique à la sortie du four, génère un gradient thermique important : la surface se solidifie sur un cœur encore mou. Cette solidification non uniforme explique l'existence de contraintes résiduelles en compression à la surface de l'échantillon, lorsque le modèle tient compte des gradients thermiques.

Ce phénomène est également à l'origine de la fabrication du verre trempé et explique l'amélioration des propriétés mécaniques de ce verre dit « de sécurité ».

Plus en profondeur, le gradient thermique est moins marqué. Les contraintes résiduelles résultent alors davantage du différentiel de coefficient de dilatation thermique entre les deux matériaux ($\Delta\alpha$). On se rapproche alors des résultats obtenus avec le premier modèle. La valeur des contraintes résiduelles est ainsi élevée et en compression à l'interface. La présence d'une zone de contraintes moindres, ou même de contraintes en tension entre les deux, peut s'expliquer par une compensation mécanique dans le matériau.

L'hypothèse formulée pour expliquer l'effet défavorable d'un différentiel de dilatation thermique trop important s'établissant entre la zircone et la céramique d'émaillage, serait davantage en faveur d'une transformation de forme cristalline de certains grains de zircone,

sous l'effet de la contrainte qui s'établit entre les deux matériaux durant la phase de refroidissement. Diverses études vont également dans ce sens (Hallmann, Ulmer, Wille, & Kern, 2014; Tholey et al., 2010; Tholey, Swain, & Thiel, 2009). La transformation locale de certains grains de la phase quadratique à monoclinique engendrerait donc une augmentation de volume, et artificiellement une diminution du coefficient de dilatation thermique de l'armature, ce qui génère des contraintes résiduelles en tension dans la céramique d'émaillage. D'autres observations évoquent davantage l'hypothèse d'une interaction chimique entre les deux matériaux (J.-C. C. Durand et al., 2012; J. C. Durand, Jacquot, Salehi, Margerit, & Cuisinier, 2012; A. K. Mainjot, Douillard, Gremillard, Sadoun, & Chevalier, 2013).

3.4 Conclusions

Cette première étude met en évidence le rôle du coefficient de dilatation thermique de la céramique d'émaillage dédiée à la zircone. Il apparaît que les résultats obtenus en étudiant l'émaillage de différents alliages métalliques ne sont pas transposables à l'émaillage de la zircone.

Il semblerait que le choix d'un coefficient de dilatation thermique plus proche de celui de la zircone, tout en lui restant inférieur, minimiserait le développement de contraintes résiduelles néfastes. Un différentiel de $0,2 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ semble être adapté.

La pertinence de ce choix reste très empirique. A l'heure actuelle, il n'existe pas de modèle susceptible d'expliquer la différence nette qui existe entre l'émaillage de la zircone et celui d'une armature en alliage métallique. Les hypothèses d'une transformation cristalline ou d'une interaction chimique sont toutes deux d'actualité. La finalité de l'étude décrite dans le chapitre suivant est donc d'investiguer cette alternative.

4 Origine chimique des contraintes résiduelles

Etude de la déformation de la surface d'un disque de zircone Y-TZP émaillé, en fonction du temps de cuisson et de l'épaisseur de céramique.

Ce chapitre a fait l'objet d'une publication en 2014 (annexe D) :

Influence of firing time and framework thickness on veneered Y-TZP discs curvature

Jakubowicz-Kohen, Sadoun, Douillard, & Mainjot, *Dental Materials*, 30(2), 242–248

On envisage l'hypothèse de la survenue de contraintes résiduelles qui ne soient pas liées au choix des coefficients de dilatation thermique, mais qui seraient la conséquence d'une interaction spécifique aux matériaux employés.

Ce travail a donc pour objectif de mettre en évidence une éventuelle interaction entre les matériaux constituant l'armature et la céramique d'émaillage, en examinant l'influence que pourraient avoir le temps de cuisson et l'épaisseur de l'armature sur la déformation de disques en zircone Y-TZP recouverts d'une très fine couche d'émaillage (0,1 mm).

Mesure directe de la déformation :

Dans cette étude, les contraintes résiduelles seront évaluées indirectement à travers la mesure de la déformation sphérique d'un échantillon bicouche zircone/céramique au cours de différents cycles de cuisson. Une déformation de l'échantillon à la suite d'un traitement mettrait ainsi en évidence l'existence de contraintes résiduelles capables de courber l'armature en zircone.

Afin de favoriser l'effet de cette interaction sur les contraintes résiduelles observées, un protocole original a été mis en œuvre.

D'une part, pour qu'une interaction chimique puisse se produire, la céramique cosmétique doit être maintenue au-dessus de la température de transition vitreuse, dans une

phase qui autorise les déplacements moléculaires. Des temps de cuisson très longs à 900 °C qui peuvent être qualifiés de vieillissement thermique à haute température, sont donc utilisés.

D'autre part, il est nécessaire de distinguer les contraintes résiduelles générées par l'interaction des matériaux, de celles qui résultent du différentiel de coefficients de dilatation thermique et de l'inhomogénéité thermique lors du refroidissement. Nous avons donc réduit l'épaisseur de la céramique cosmétique à une couche de 100 µm. Ainsi, les contraintes générées par le différentiel de dilatation thermique entre les deux couches sont minimisées et le refroidissement peut se faire de manière homogène dans la très fine couche de céramique. Ceci a pour but de privilégier les transformations chimiques plutôt que cristallographiques. Au-dessus de la température de transition vitreuse, la céramique cosmétique a un comportement visco-élastique ; les réarrangements moléculaires possibles autorisent ainsi une relaxation des contraintes (J. Kim, Dhital, Zhivago, Kaizer, & Zhang, 2018).

La courbure des disques est mesurée à température ambiante, à l'aide d'un palpeur, après différents temps de vieillissement et pour différentes épaisseurs d'armature.

Validation de la mesure en comparaison avec un modèle théorique :

Les mesures enregistrées sont comparées avec les courbures obtenues par un calcul qui se base sur un modèle théorique se limitant à l'effet du différentiel de coefficient de dilatation thermique. Il est ainsi possible de déterminer si la courbure mesurée n'est que la conséquence du différentiel de dilatation thermique ou si un autre phénomène est en jeu. Les valeurs utilisées pour la modélisation, telles que les coefficients de dilatation thermique de la zircone et de la céramique, ou la valeur de la température de transition vitreuse de la céramique, sont mesurées par dilatométrie.

Observation de l'interface :

Pour tenter d'identifier le phénomène en jeu, un échantillon témoin et un échantillon vieilli à haute température seront observés au microscope électronique à balayage.

4.1 Matériels et méthodes

4.1.1 Préparation des disques de zircone Y-TZP

On découpe des cylindres de 20 mm de diamètre dans l'épaisseur d'un disque de zircone Y-TZP préfrittée, prévu pour être utilisé dans une machine CAD-CAM (VITA In-Ceram YZ, VITA Zahnfabrik, Bad Säckingen, Allemagne). On tranche ensuite ces cylindres à l'aide d'un disque diamanté monté sur une micro-scie circulaire (Isomet, Buehler Ltd., Lake Bluff, IL, USA). Les disques ainsi obtenus sont polis avec des disques à polir de 500 ANSI grit et 800 ANSI grit jusqu'à l'épaisseur recherchée (Struers LabPol Polishing Machine, Copenhague, Danemark).

On fabrique alors des échantillons (Figure 36) : 7 disques de 0,9 ($\pm 0,02$) mm d'épaisseur, 5 disques de 1,29 ($\pm 0,02$) mm et 5 autres disques de 1,93 ($\pm 0,02$) mm.

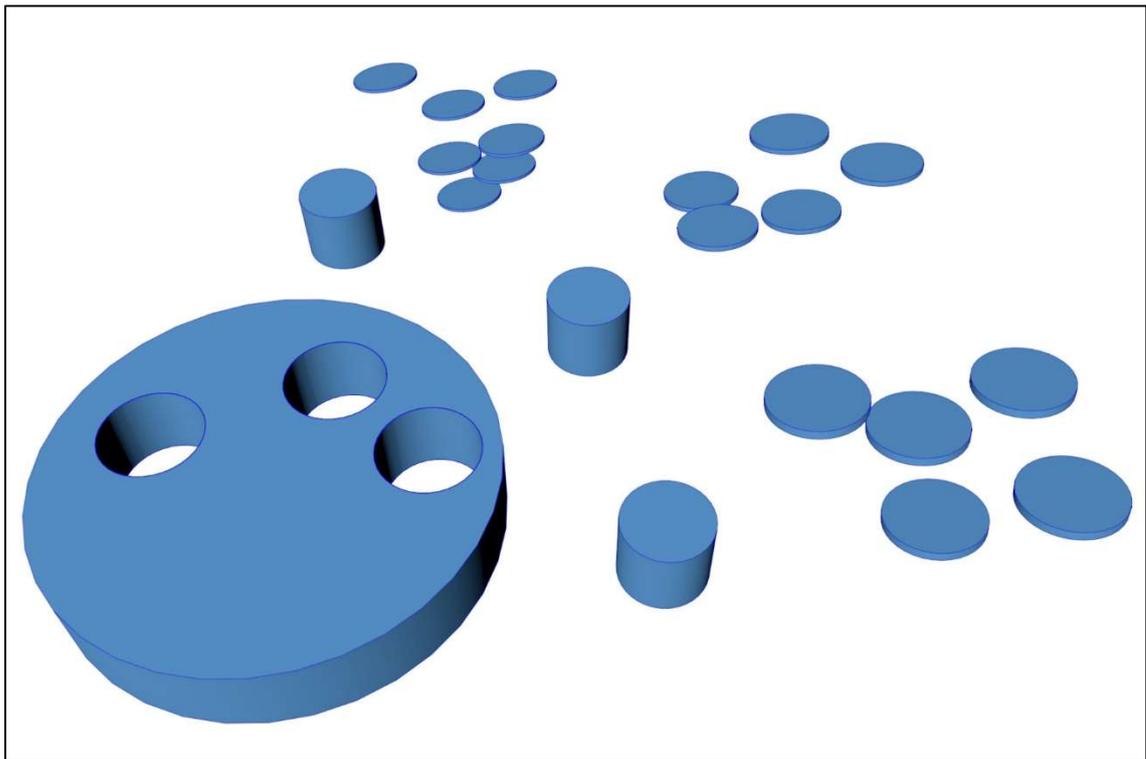


Figure 36 : Des cylindres de 20 mm de diamètre sont découpés dans un disque de zircone Y-TZP destiné à l'utilisation en machine CAD-CAM. Ces cylindres sont ensuite tronçonnés en disques de différentes épaisseurs : 0,9 mm (N=7), 1,29 mm (N=5) et 1,93 mm (N=5).

Les disques ont ensuite été frittés dans un four VITA ZYRCOMAT pendant 2 heures à 1530°C. Les disques ainsi obtenus mesurent respectivement 0,75 mm, 1 mm, et 1,5 mm d'épaisseur (Figure 37).

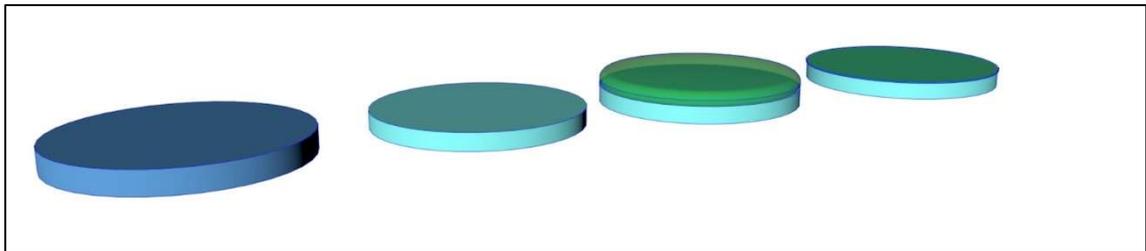


Figure 37 : Les disques zircons issus du bloc CAD-CAM sont frittés à 1530°C pendant 2h, puis émaillés. La couche d'émaillage est ensuite réduite à 0,1 mm d'épaisseur.

La Figure 38 récapitule les différents cycles de chauffe et la répartition des échantillons.

Pour chaque groupe, un échantillon de contrôle est conservé intact. L'épaisseur des autres disques est mesurée avant qu'ils ne soient recouverts d'une épaisse couche (environ 1 mm) de céramique (VITA VM9 Base Dentin Shade 3M2) mélangée au liquide de modelage VITA VM puis cuits à 910 °C (four à céramique VITA VACUMAT 4000 Premium). La couche de céramique d'émaillage est ensuite réduite à 0,1 mm par polissage humide à l'aide de papier 500 ANSI grit puis 800 ANSI grit.

On étudie l'influence du temps de cuisson en réalisant cinq cycles supplémentaires à 900 °C afin d'obtenir une durée cumulée de 30 minutes, 1 heure, 2 heures, 5 heures et 10 heures.

Ce cycle de cuissons est appliqué aux échantillons de contrôle (non émaillés) ainsi qu'à quatre disques émaillés de chaque groupe. Le profil des différents disques est mesuré au départ puis après chaque cuisson.

Les deux échantillons restants des disques de 0,75 mm d'épaisseur, sont inclus dans un cycle différent : ils subissent cinq courtes cuissons à 900 °C d'une durée de 5 minutes chacune. Ces échantillons sont utilisés comme contrôle afin de différencier l'influence des variations de température de celle du temps de cuisson. Ces échantillons seront également coupés et observés au microscope électronique à balayage.

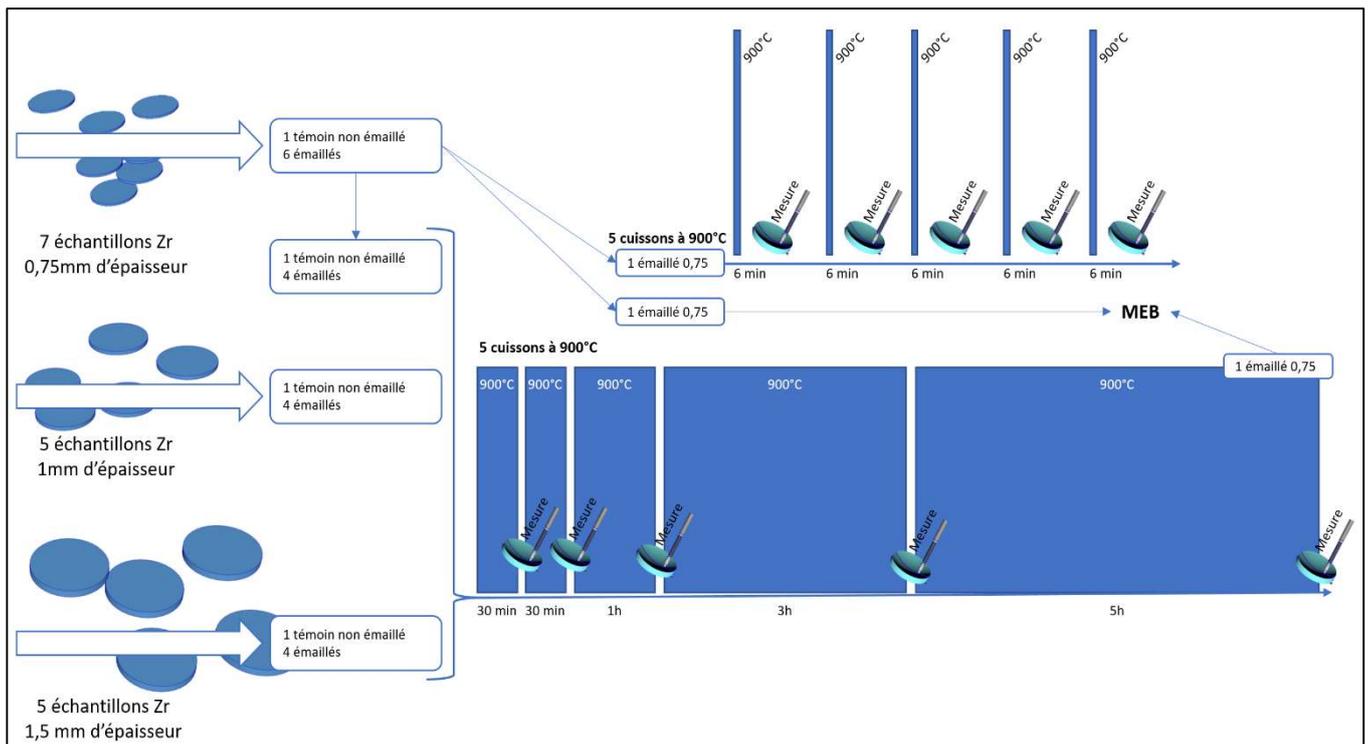


Figure 38 : Schéma récapitulatif des cycles de cuissons auxquels sont soumis les différents échantillons

4.1.2 Enregistrement du profil des disques

L'échantillon est placé à plat, face émaillée vers le bas. Le profil de la surface interne (en zircone) des disques est enregistré. La mesure est faite le long de deux axes horizontaux perpendiculaires grâce à un profilomètre composé :

- verticalement, sur l'axe (x) : d'un encodeur linéaire (SOLARTRON LE25S) d'une résolution de 0,05 μm
- horizontalement, sur l'axe (z) : d'une plateforme porte-échantillon motorisée avec un pas de 10 μm .

L'enregistrement numérique des données issues de l'encodeur linéaire (z) se fait dans le logiciel Labview (National Instrument, Austin, TX, USA). Les mesures sont réalisées en aller et retour le long de chacun des deux axes perpendiculaires horizontaux.

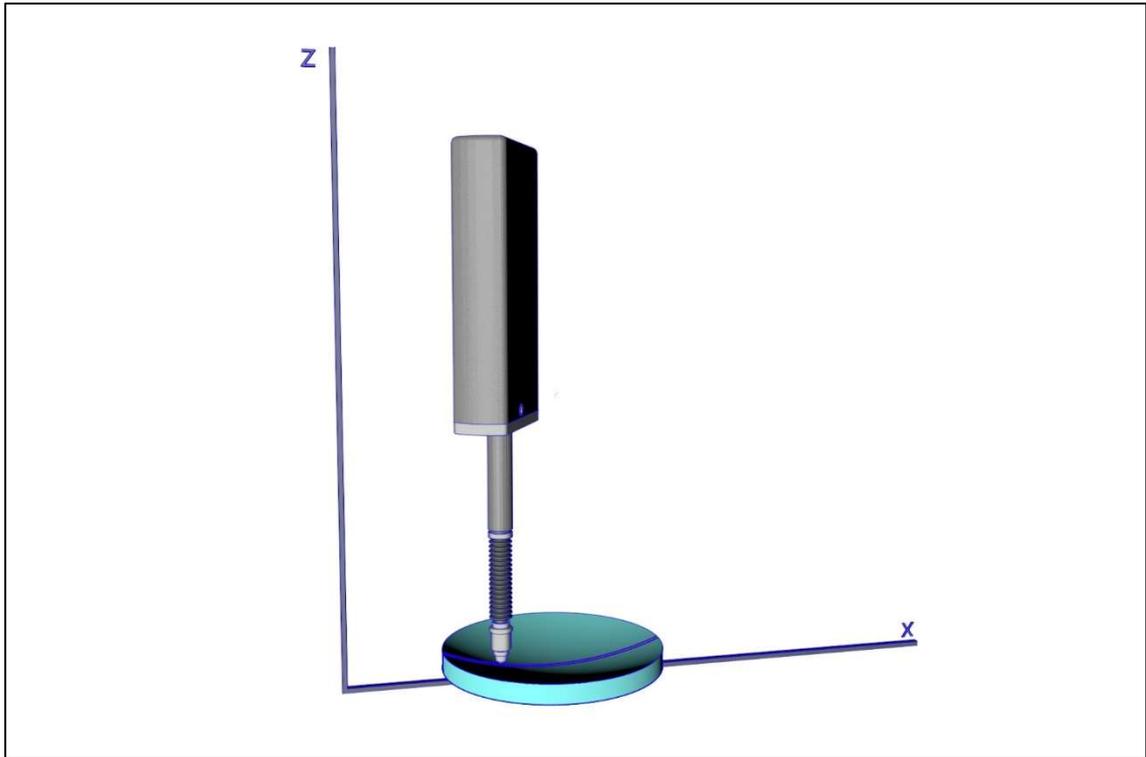


Figure 39 : Vue schématique de la mesure d'un échantillon. Le palpeur se déplace verticalement pour suivre la surface de l'échantillon qui lui se déplace horizontalement. Une première série de mesures est réalisée selon un axe en aller puis retour. L'échantillon est ensuite tourné de 90° et une nouvelle série de mesure est effectuée.

Les données sont ensuite exportées dans un tableau. Le traitement consiste en deux étapes. Tout d'abord, l'utilisation d'un algorithme afin de corriger les défauts de positionnement de l'échantillon dans son support : on effectue une rotation des courbes pour uniformiser les valeurs enregistrées sur les bords de l'échantillon. Ensuite, on fusionne les quatre courbes enregistrées en une seule, sous la forme d'une moyenne afin de minimiser les effets d'une erreur ponctuelle (défaut de mesure ou défaut de surface).

La première mesure enregistrée avant le cycle de cinq cuissons sert de ligne de base. Elle sera soustraite de chaque enregistrement suivant afin de ne visualiser que la variation de courbure, et non la courbure physique de l'échantillon.

Les courbes résultantes sont approchées par une courbe mathématique dans le logiciel Abscissa (Rüdiger Brühl, Allemagne) en utilisant la formule (1) :

$$(1) \quad y = ax^2 + b$$

A partir de cette courbe, on peut facilement calculer le rayon de courbure en utilisant la formule (2) :

$$(2) \quad R = \frac{1}{2} \left(b - \frac{1}{a} \right)$$

Le signe du rayon de courbure suit le sens de la convexité de la courbe. Il est ainsi positif si la convexité est orientée vers le haut, c'est-à-dire sur la face de l'armature en zircone, et négatif si la convexité est orientée vers le bas, sur la face émaillée.

4.1.3 Analyse au dilatomètre

Deux éprouvettes sont fabriquées afin d'être caractérisées au dilatomètre. La première est un échantillon de céramique d'émaillage et la seconde de zircone Y-TZP.

L'éprouvette A, en céramique (VITA VM9 Base Dentin Shade 3M2) mélangée au liquide de modelage VITA VM, est condensée dans un moule rectangulaire en matériau réfractaire puis frittée à 910°C (four à céramique VITA VACUMAT 4000 Premium).

L'éprouvette B en zircone est usinée dans le même bloc (destiné à l'utilisation dans une machine CAD-CAM, VITA In-Ceram YZ, VITA Zahnfabrik, Bad Säckingen, Allemagne) que celui dont sont issus les disques ayant servi à la fabrication des échantillons décrits précédemment. Le barreau est ensuite fritté dans un four VITA ZYRCOMAT pendant 2 heures à 1530°C.

Ces éprouvettes ont permis de mesurer le coefficient de dilatation thermique de la céramique d'émaillage et du matériau d'armature. Les mesures sont réalisées durant la phase de refroidissement à l'aide d'un dilatomètre linéaire à piston (Netzsch DIL 402c, Sel, Allemagne).

Pour la céramique d'émaillage, les plages mesurées sont celles situées en-dessous et au-dessus de la température de transition vitreuse (environ 600°C d'après le fabricant)

Les mesures sont réalisées avec le même protocole de cuisson que celui appliqué aux disques bicouches, c'est-à-dire cinq cycles de cuisson à 900 °C afin d'obtenir une durée

cumulée de 30 minutes, 1 heure, 2 heures, 5 heures et 10 heures. Les mesures sont prises entre chaque cuisson de manière à mesurer l'évolution de la température de transition vitreuse et du coefficient de dilatation thermique en fonction du « vieillissement à haute température » des matériaux concernés.

La formule suivante (Hsueh et al., 2008; A. K. Mainjot et al., 2013) est utilisée pour calculer la courbure théorique des disques qui ne serait que la conséquence des effets thermomécaniques de la température de transition vitreuse et du coefficient de dilatation thermique mesurés (effet « bilame »). Il est donc fait abstraction des transformations éventuelles de la zircone ou des interactions possibles entre les deux couches.

$$(3) \quad \frac{1}{R} = \frac{6E'_z E'_c t_z t_c (t_z + t_c) (\alpha_c - \alpha_z) \Delta T}{E'_z{}^2 t_z^4 + E'_c{}^2 t_c^4 + 2E'_z E'_c t_z t_c (2t_z^2 + 2t_c^2 + 3t_z t_c)}$$

Dans cette formule, les indices **z** et **c** indiquent que le paramètre concerné se rapporte respectivement à la zircone ou à la céramique.

$E' = \frac{E}{(1-\nu)}$ est le module biaxial où **E** et **ν** sont respectivement le module de Young et le coefficient de Poisson. Ces données sont connues (Borba et al., 2011), on a ainsi :

- pour la zircone Y-TZP : E = 209,3 GPa et ν = 0,32
- et pour la céramique VITA VM9 : E = 66,5 GPa et ν = 0,21.

t est l'épaisseur de la couche

α est le coefficient de dilatation thermique

ΔT est le différentiel de température entre la température ambiante et la température de transition vitreuse de la céramique (T_g) ainsi ΔT = T_{Gc} – T_a, avec T_{Gc} pour la température de transition vitreuse de la céramique et T_a, la température ambiante.

4.1.4 Analyse au microscope électronique à balayage

Deux échantillons fins (0,75 mm d'épaisseur d'armature) sont utilisés pour cette étape. Le premier est un échantillon témoin qui a été uniquement émaillé, le second est l'un des échantillons qui a subi le cycle de 10 h de cuisson. Les deux disques sont inclus dans de la résine époxy et sectionnés en leur centre, perpendiculairement à la surface du disque, à l'aide d'un disque diamanté (600 μm d'épaisseur, Struers, Allemagne) monté sur une micro-scie circulaire refroidie par de l'eau (Isomet, Buehler Ltd., Lake Bluff, IL, USA).

La suite de la préparation des échantillons ainsi l'imagerie a été réalisée par Monsieur Thierry Douillard (laboratoire MATEIS, INSA Lyon).

La surface sectionnée de l'échantillon est polie avec des disques diamantés de granulométrie décroissante (de 40, puis 20 puis 10 μm) et enfin avec des pâtes diamantées de 7 puis 3 puis 1 μm de taille de grain. Une dernière étape de polissage est effectuée sur un dispositif de polissage vibratoire avec de la silice colloïdale (Vibromet, Buehler Ltd., Lake Bluff, IL, USA). Cette étape de polissage est nécessaire pour éliminer les défauts de surface résultant de la préparation mécanique. Les deux échantillons ont ensuite été observés au microscope électronique à balayage (Supra 55VP, Carl Zeiss Microscopy GmbH, Oberkochen, Allemagne).

4.2 Résultats et discussion

4.2.1 Evolution du profil des disques

La Figure 40 illustre l'évolution de la moyenne du rayon de courbure des échantillons en fonction de l'épaisseur de l'échantillon et du temps de cuisson. L'écart-type est indiqué par une barre verticale.

Pour les trois groupes d'échantillons, on note que la courbure augmente avec le temps de cuisson. En comparant les groupes entre eux pour un temps de cuisson donné, on remarque que la courbure diminue avec l'épaisseur de l'armature. En revanche, les échantillons témoins, qui ne présentent pas d'émaillage, ne montrent aucune modification significative de leur rayon de courbure.

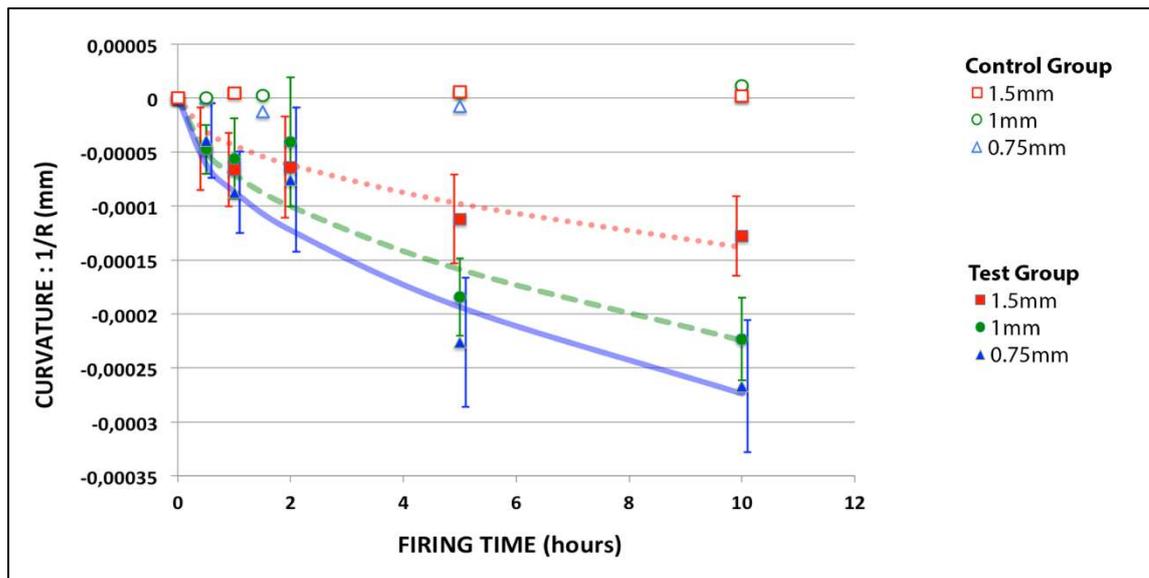


Figure 40 : Mesure du rayon de courbure en fonction du temps de cuisson et pour chaque type d'échantillon en fonction de son épaisseur. Les échantillons tests sont les échantillons non émaillés.

La Figure 41 montre une vue schématique d'un échantillon déformé. La convexité se forme toujours au niveau de la face émaillée. C'est cette convexité qui augmente avec le vieillissement à haute température.

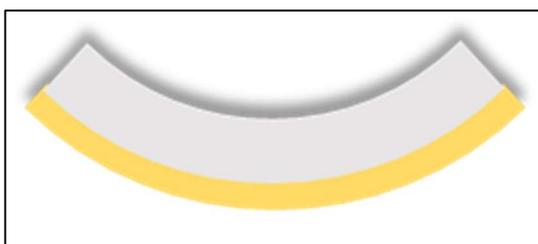


Figure 41 : Déformation de l'échantillon à la fin du refroidissement. L'armature en zircone est schématisée en blanc, l'émailage en jaune. La courbure mesurée, négative, signifie que la convexité se situe du côté de la face émaillée.

4.2.2 Mesures du CTE et de Tg

Le Tableau 4 récapitule les mesures réalisées avec le dilatomètre, à savoir la mesure du coefficient de dilatation thermique pour la céramique et la zircone de l'armature, ainsi que la température de transition vitreuse pour la céramique. Il est à noter que ces mesures sont assez éloignées des données fournies par le fabricant qui, pour la céramique VM9, donne une température de transition vitreuse de 600 °C et un coefficient de dilatation thermique de $9,2 \cdot 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$ (Vita VM 9 Working Instruction, 2018).

	Contrôle	30 min	5h	10h
VM9 – Tg (°C)	532	561	541	549
VM9 – CTE (ppm)	10,2	10,5	9,7	9
CTE – CTE (ppm)	11,7	11,6	11,7	11,7

Tableau 4 : Mesures du coefficient de dilatation thermique (CTE) et de la température de transition vitreuse (Tg) en fonction du temps de cuisson à 900 °C

4.2.3 Courbure théorique

Le graphique suivant (Figure 42) compare la courbe théorique obtenue par le calcul (en vert) aux mesures obtenues expérimentalement. Cette courbe théorique ne tient compte que des valeurs de la température de transition vitreuse et des mesures du coefficient de dilatation thermique ; elle fait donc abstraction de toutes les autres interactions qui pourraient se produire entre les deux couches. La courbure théorique prévue par le modèle mathématique est dix fois plus faible que celle enregistrée au profilomètre. Cette différence importante entre les deux courbes met en évidence l'existence de contraintes résiduelles

après refroidissement qui ne résultent pas du différentiel de dilatation thermique entre les deux matériaux constituant les échantillons.

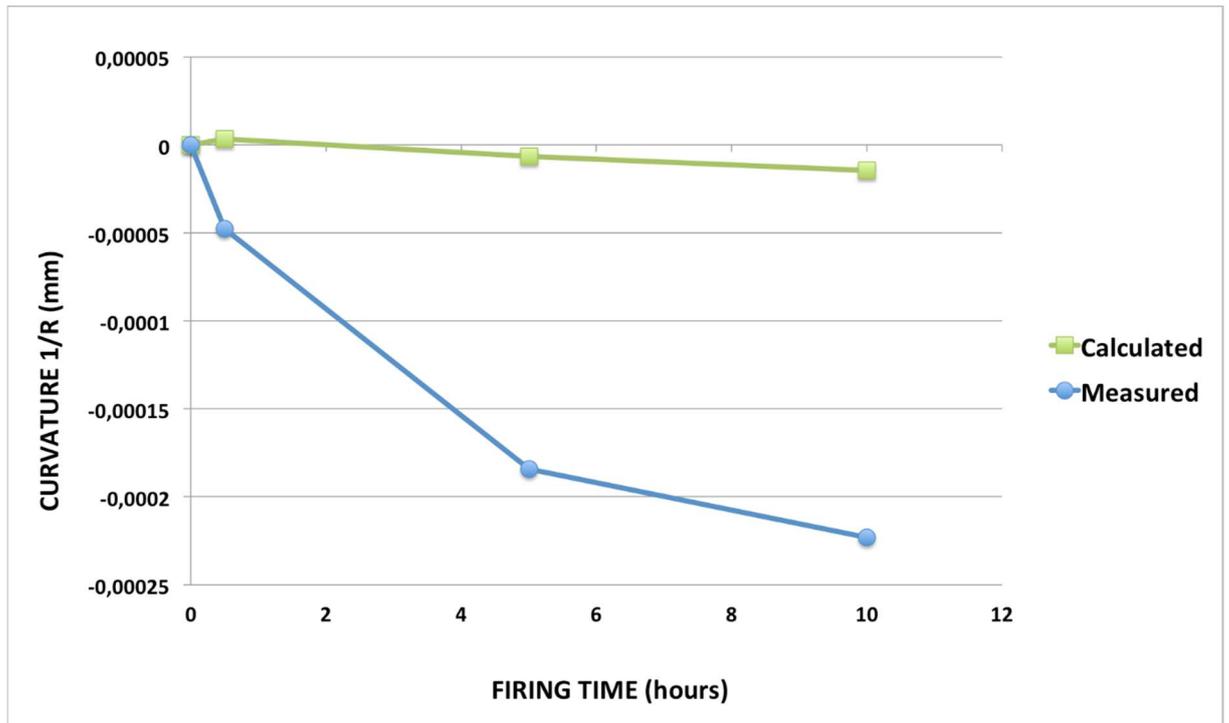


Figure 42 : Courbures mesurée (en bleu) et calculée (en vert) pour un échantillon de 1 mm d'épaisseur d'armature zircon, en fonction du temps de cuisson.

4.2.4 Comparaison entre durée de cuisson et fréquence de cycle

La Figure 43 compare deux séries de points matérialisées par une droite de régression linéaire. La première (en vert) correspond à la courbure d'un échantillon de 0,75 mm d'épaisseur d'armature, enregistrée après chaque étape du cycle précédemment décrit, d'une durée totale de 10h à 900 °C. La seconde (en bleu) correspond à la courbure d'un échantillon ayant également subi cinq étapes de cuisson, mais chaque étape n'a représenté qu'une montée et descente en température jusqu'à 900 °C, l'échantillon n'étant maintenu que 6 minutes à cette température. Les deux échantillons ont donc été soumis au même nombre de cycles de montée et descente en température, seule la durée totale à 900°C a varié.

La droite bleue présente une pente beaucoup plus faible que la verte, mettant en évidence que la courbure mesurée des échantillons est la résultante du temps passé à haute

température, et non de l'effet des montées et descente en température. Il est également intéressant de noter que la valeur de la courbure de l'échantillon qui a subi cinq cycles courts de 6 minutes correspond bien à la valeur de la courbure de l'échantillon n'ayant subi qu'un cycle de 30 minutes, ce qui nous conforte dans l'idée que la courbure de l'échantillon est en relation avec le temps de cuisson, et non pas avec le nombre de cycles.

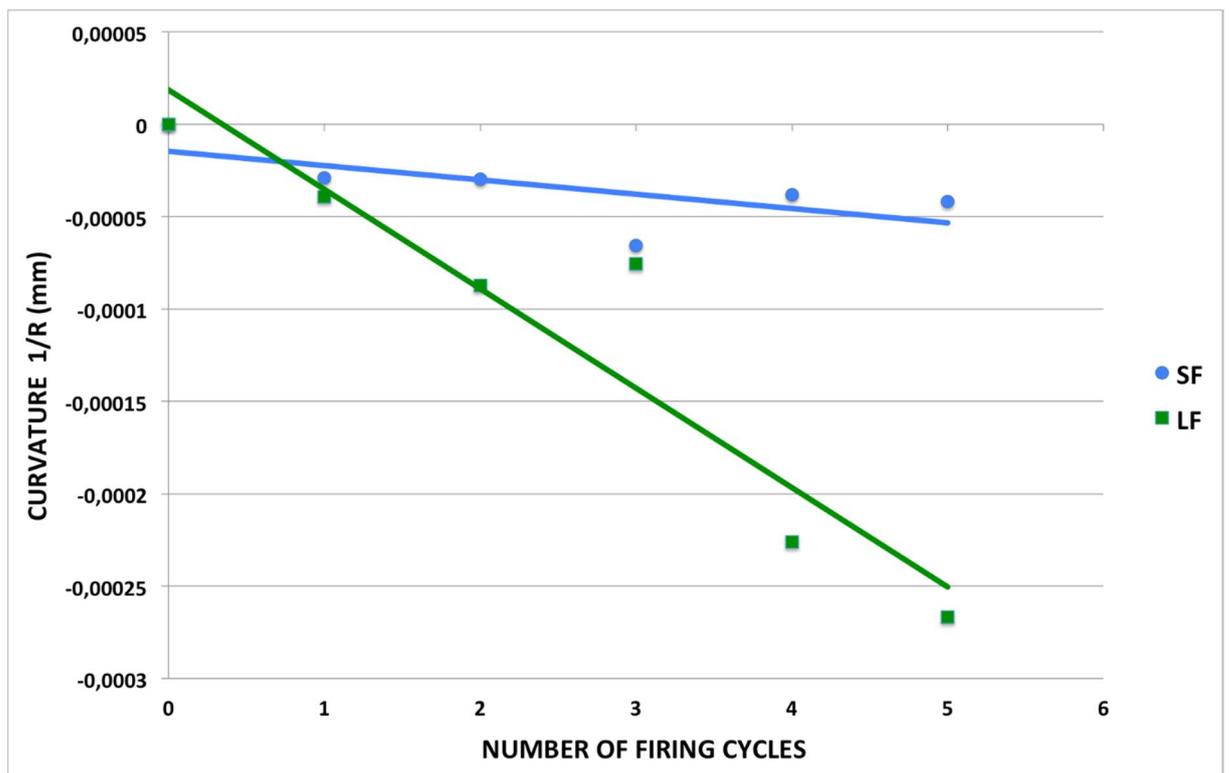


Figure 43 : Courbure moyenne enregistrée pour un échantillon de 0,75 mm d'épaisseur d'armature, soumis à un cycle de cuisson long (courbe verte, cinq étapes pour un total de 10h à 900 °C) et à un cycle court (courbe bleue, cinq étapes uniquement de montée et descente à 900 °C), en fonction du nombre d'étapes.

4.2.5 Observations au microscope électronique à balayage

Les observations au microscope électronique à balayage (Figure 44, Figure 45, Figure 46 et Figure 47) ne révèlent pas de différences importantes entre l'échantillon témoin et l'échantillon ayant passé 10h au-dessus de 900 °C. Néanmoins, la surface de zircone de l'échantillon vieilli semble légèrement altérée par l'apparition d'une perte de cohésion entre les grains.

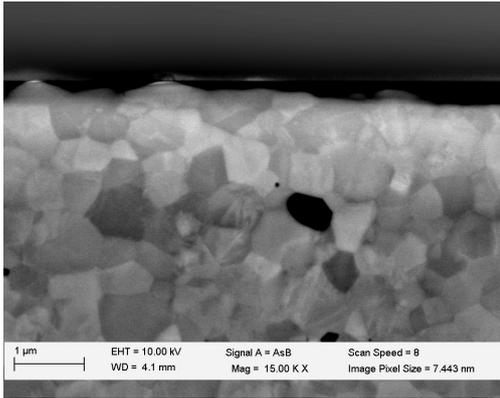


Figure 44 : Echantillon de contrôle, vue de l'interface zircon/ céramique à grossissement 15 000

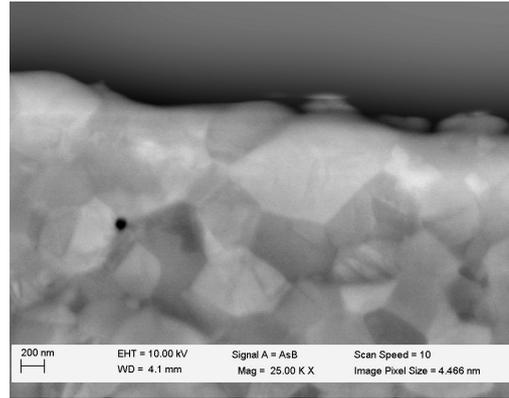


Figure 45 : Echantillon de contrôle, vue de l'interface zircone/céramique à grossissement 25 000

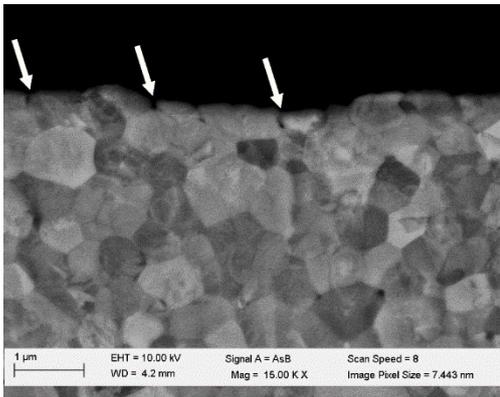


Figure 46 : Echantillon ayant passé 10h à 900 °C, vue de l'interface zircone/céramique à grossissement 15 000. Les flèches indiquent des zones d'altération de la zircone avec ouverture de certains joints de grains.

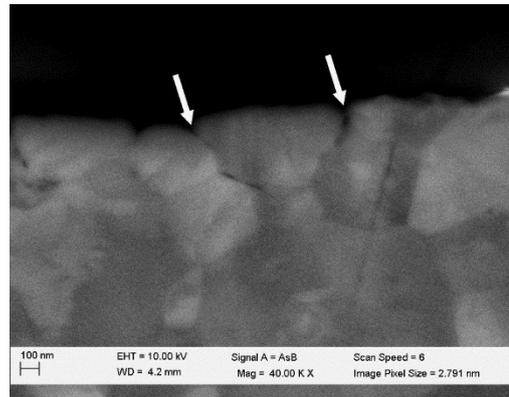


Figure 47 : Echantillon ayant passé 10h à 900 °C, vue de l'interface zircone/céramique à grossissement 40 000. Les flèches indiquent des zones d'altération de la zircone avec ouverture de certains joints de grains.

4.3 Conclusion

Cette étude démontre qu'une couche d'émaillage épaisse de 0,1 mm seulement est capable de générer une déformation significative d'un disque d'armature en zircone. Compte tenu de la particularité du dispositif de l'étude et comme le démontre la modélisation, le différentiel de dilatation thermique ne suffit pas à expliquer ce résultat.

Le phénomène croissant avec le temps d'exposition de l'échantillon à une température élevée, l'hypothèse de l'origine chimique de la déformation est pertinente. En effet, comme nous l'avons expliqué en introduction, l'état visqueux ou liquide de la céramique à haute température rend possible l'interaction chimique entre les deux matériaux.

Les observations effectuées au microscope électronique à balayage nous incitent à penser que la courbure mise en évidence provient d'une augmentation de volume située au niveau de la surface de la zircone en contact avec la céramique, sans doute par une ouverture des joints de grains.

5 Dilatométrie laser expérimentale

Pour comprendre l'origine des altérations enregistrées dans l'étude précédente, nous avons imaginé un dispositif capable de mesurer la déformation des échantillons bicouches zircone/céramique tout au long du processus de cuisson, sans contact avec l'échantillon.

Le principal défi fut de mettre au point un dispositif de mesure capable de suivre les changements dimensionnels des échantillons précédents lors des phases de montée et de descente en température. La mesure laser a été retenue car elle offre l'avantage d'être réalisée sans contact, et donc sans déformer ni modifier (par exemple via conduction thermique) la couche de céramique pendant son ramollissement au-dessus de la température de transition vitreuse. Cette mesure est également continue, ce qui autorise une mesure en temps réel de la déformation des disques, et non plus aux extrémités d'un processus.

A une température supérieure à la température de transition vitreuse, la céramique cosmétique change progressivement d'état. Elle passe de l'état solide à un état visqueux. Sa viscosité augmente (c'est-à-dire qu'elle devient de plus en plus fluide) avec l'élévation de température et la durée. Alors qu'à l'état solide, elle est susceptible d'emmagasiner des contraintes internes, ces contraintes se relaxent avec l'augmentation de la viscosité. A haute température, il est donc envisageable de réduire significativement les contraintes mécaniques entre deux matériaux. L'observation des déformations au cours des différentes phases de cuisson est donc un moyen de dissocier l'effet du différentiel de dilatation thermique (à basse température), des paramètres susceptibles de générer une déformation de l'échantillon (à température élevée).

5.1 Matériel et Méthodes

5.1.1 Préparation des disques de zircone Y-TZP et émaillage

On découpe des cylindres de 20 mm de diamètre dans un disque de zircone Y-TZP préfrittée, destiné à l'utilisation dans une machine CAD-CAM (VITA In-Ceram YZ, VITA Zahnfabrik, Bad Säckingen, Allemagne). On tranche ensuite des cylindres à l'aide d'un disque diamanté monté sur une micro-scie circulaire (Isomet, Buehler Ltd., Lake Bluff, IL, USA). Les disques ainsi obtenus sont polis avec des disques à polir de 500 ANSI grit et 800 ANSI grit (Struers LabPol Polishing Machine, Copenhague, Danemark). Onze disques sont ainsi fabriqués puis frittés à 1530°C pendant 120 minutes (Four Zircomat, Vita Zahnfabrik, Bad Säckingen, Allemagne). Les disques obtenus après frittage mesurent 20 mm de diamètre et $0,75\pm 0,002$ mm d'épaisseur. Les disques sont ensuite régénérés à 1000°C pendant 15 minutes. Ce dernier traitement thermique permet de régénérer la phase quadratique au sein de la zircone, éliminant ainsi les phases monocliniques, conséquences possibles du polissage mécanique.

Huit disques de zircons sont émaillés (VITA VM9) en trois couches successives dans un four Vita Vacumat 4000 Premium (VITA Zahnfabrik, Bad Säckingen, Allemagne) en se référant aux conseils du fabricant. La couche de céramique est polie avec des disques à polir de 150 ANSI grit et 500 ANSI grit (Struers LabPol Polishing Machine, Copenhague, Danemark), afin d'obtenir une épaisseur de céramique de $1,5\pm 0,02$ mm.

Après polissage, les échantillons subissent une dernière étape de cuisson à 910 °C pour relaxer les contraintes résiduelles résultant du polissage, au sein de la couche de céramique. Chaque échantillon est cuit seul dans le four et placé au centre du plateau de cuisson. Le refroidissement se fait simplement par ouverture de la porte du four, comme le fait la plupart des laboratoires de prothèse. Les échantillons sont retirés du plateau une fois qu'ils ont atteint 200°C. Le protocole ne s'écarte des recommandations du fabricant qu'en un seul point : l'échantillon est maintenu à 910 °C pendant six minutes (au lieu d'une seule) afin d'assurer une température homogène au sein de l'échantillon.

Les trois disques de zircone restant sont laissés bruts afin de servir de témoin.

5.1.2 Dilatomètre

Le dilatomètre laser utilisé est un dispositif artisanal constitué de 4 parties (Figure 48) :

- Le système de chauffe et son enceinte
- Le programmeur et régulateur thermique (PID eurotherm 2208)
- Un laser de mesure (Keyence LK-G80, LK-G3000, ordinateur windows)
- Un circuit de refroidissement à eau pour le laser



Figure 48 : Dilatomètre laser expérimental prêt à fonctionner. Il s'agit d'une version qui n'était pas encore équipée du refroidissement par eau mais d'un simple radiateur ventilé.

5.1.3 Système de chauffage

Un moule de l'enceinte de cuisson a été modélisé en 3D (logiciel Cinema4D) et enregistré au format STL. Le moule est ensuite imprimé en dépôt de fil calcinable (Figure 49).

On coule un plâtre réfractaire dans ce moule. Après durcissement du matériau, l'ensemble est mis en chauffe pendant 24h afin de calciner le fil d'impression.

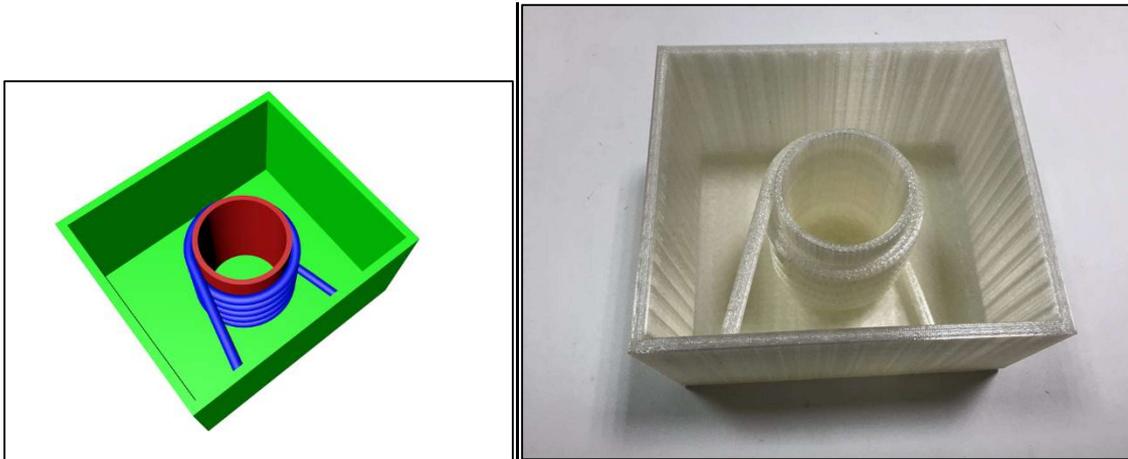


Figure 49 : Modélisation 3D du moule de l'enceinte de cuisson (à gauche). Il sera imprimé en résine calcinable (à droite) et moulé en matériau réfractaire.

La pièce ainsi fabriquée permet le passage d'une résistance torsadée (en bleu) autour d'une chambre de chauffe cylindrique (en rouge).

Une large épaisseur de matériau réfractaire isole la chambre cylindrique et diminue autant que possible la diffusion thermique, et surtout sa transmission au dispositif de mesure qui se positionnera au-dessous.

La résistance torsadée est choisie pour atteindre une température supérieure à 1 000°C sans fondre. On retient un alliage nickel chrome à 80/20 qui peut supporter une température de 1 400°C, bien supérieure à celle recherchée. Se pose ensuite la question de la température de la résistance et de sa longueur. La résistance totale étant proportionnelle à la longueur de fil, la torsade offre l'avantage de pouvoir adapter la longueur en l'étirant sans faire changer la résistance de l'ensemble. On choisit le fil NIC80-020-156 de chez OMEGA (Omega Engineering Limited River Bend Technology Centre, Northbank, Irlam, Manchester M44 5BD United

Kingdom). Avec les caractéristiques retenues, on choisit un fil torsadé de 0,51 mm de diamètre, offrant une résistance de 40 Ω à température ambiante afin d'obtenir une température de chauffe approximative de 1 050 °C pour une puissance de 1 200 watts et une intensité de 5,5 A à 220 V.

5.1.4 Le programmeur PID

Il s'agit d'un système de contrôle de la résistance du four en fonction de la température mesurée (Figure 50). PID signifie Proportionnel, Intégral, Dérivé en référence à l'algorithme qui le fait fonctionner.

Ce système mesure la température à l'intérieur du four grâce à une sonde, et en fonction de la consigne définie, allume ou éteint la résistance de manière à atteindre et à maintenir la température choisie.



Figure 50 : Programmeur PID, illustration eurotherm.tm.fr

5.1.5 Système de mesure laser

Le laser (Figure 51) choisi (Keyence LK-G80) permet de mesurer la distance qui sépare la tête du laser du premier obstacle. Cette mesure est ponctuelle au centre de l'échantillon et réitérée régulièrement, ce qui permet d'obtenir un tracé de la déformation de l'échantillon en fonction du temps. La répétabilité de la mesure est donnée pour 0,2 μm , sa linéarité de

0,05% \pm 15 mm et la variation de la mesure en fonction de la variation de température de 0,01% \pm 15 mm $^{\circ}$ C $^{-1}$. Le laser est donné pour une utilisation à des températures comprises entre 0 et 50 $^{\circ}$ C.

Pour fonctionner, la distance mesurée doit être de 80 mm avec une plage de mesure valide de \pm 15 mm. La tête laser est donc relativement proche de l'échantillon, et par conséquent, du four. Pour obtenir une mesure précise, la température de la tête laser doit être stable et contrôlée.

On visse un module de refroidissement à eau en aluminium sur la tête laser. Le liquide est refroidi et maintenu à une température de 4 $^{\circ}$ C. Comme il est impossible de stabiliser la température du laser, les mesures sont réalisées dans des cycles thermiques identiques afin de rendre les mesures comparables entre elles.

Un contrôleur pilote la tête laser et transmet les données à un PC sous Windows. Un logiciel développé au laboratoire par le Dr Derbanne enregistre la mesure laser ainsi que de la température en différents points du système.



Figure 51 : Dispositif laser LKG-80 et son contrôleur LKG-300, (illustration Keyence.com)

L'ensemble des éléments du four est assemblé autour d'un châssis en aluminium (Figure 52).

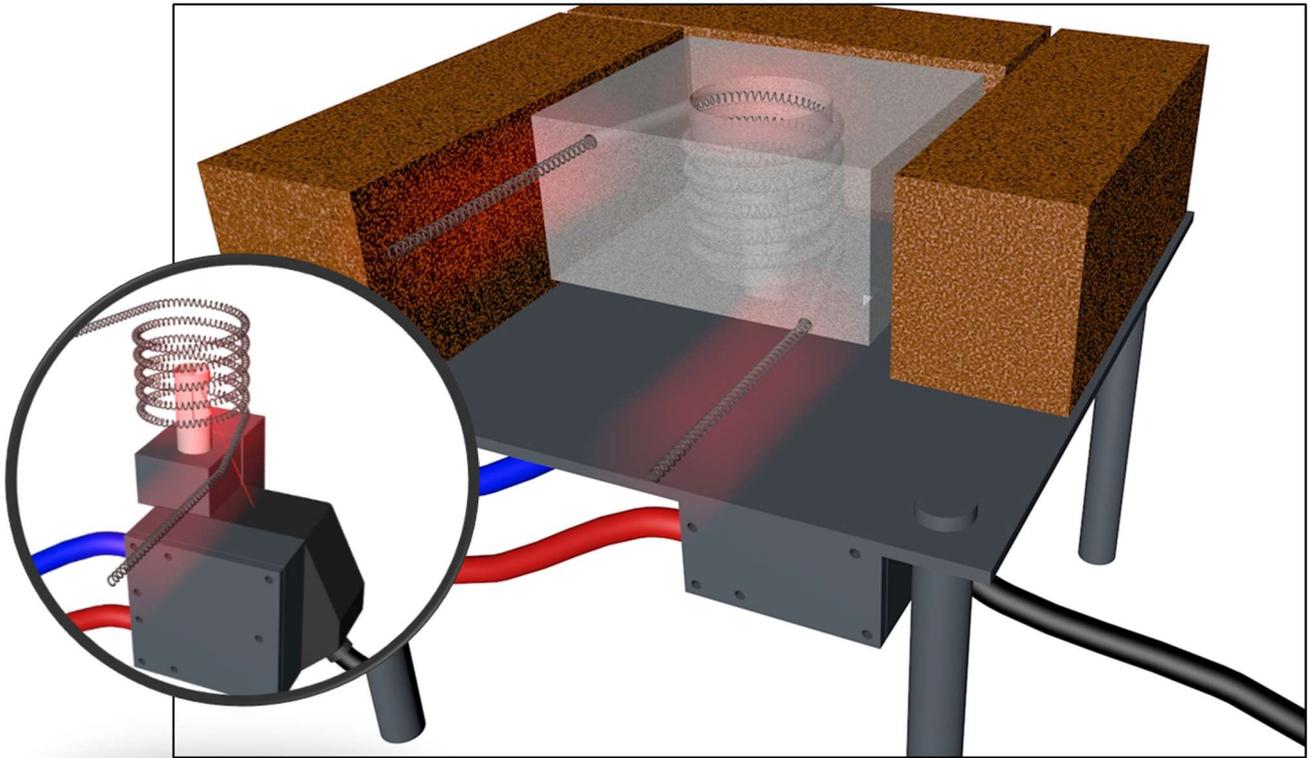


Figure 52 : Vue schématique du four et détail du système de chauffage, du laser et de son module de refroidissement

5.1.6 Cycle de chauffe des échantillons

Chaque échantillon est positionné dans le four, face céramisée vers le haut lorsqu'il ne s'agit pas d'un échantillon témoin.

Il subit alors une succession de cuissons avec un plateau d'une heure à 900 °C par phase. Une phase plus longue était incompatible avec le maintien de la température du laser.

Chaque cycle se décompose comme suit (Figure 53) :

- stabilisation à 50 °C ;
- montée en température de 50 °C à 900 °C à à raison de 15 °C/min ;
- stabilisation à 900 °C pendant 60 minutes ;
- stabilisation à 50 °C sans procédé de refroidissement pendant 6h ;
- nouveau cycle.

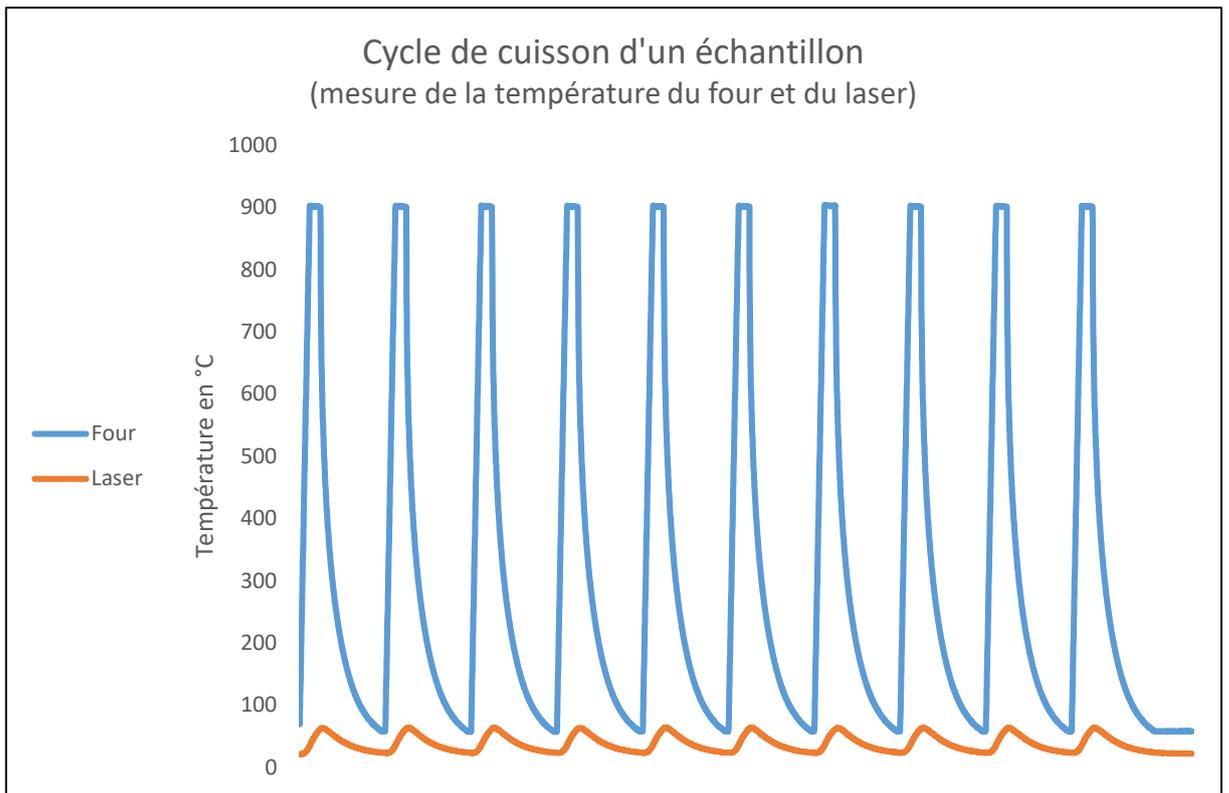


Figure 53 : Cycle de cuisson d'un échantillon (mesure de la température à l'intérieur du four et au niveau du laser)

5.2 Résultats

Les échantillons 3 et 8 ont présenté des erreurs de mesure. L'échantillon 3 a présenté un défaut de refroidissement du laser sur le premier cycle, sans conséquences pour les autres mesures. L'échantillon 8 a présenté un défaut de refroidissement du laser sur les quatre derniers cycles qui sont donc faux. La Figure 54 montre un exemple d'enregistrement de la température du laser sans défaut, au cours des différents cycles de cuisson. Cette température est répétitive et ne s'élève jamais à plus de 65 °C. La Figure 55 montre l'enregistrement de la température du laser lors de la mesure de l'échantillon n°8. On notera le défaut de refroidissement sur les quatre derniers cycles.

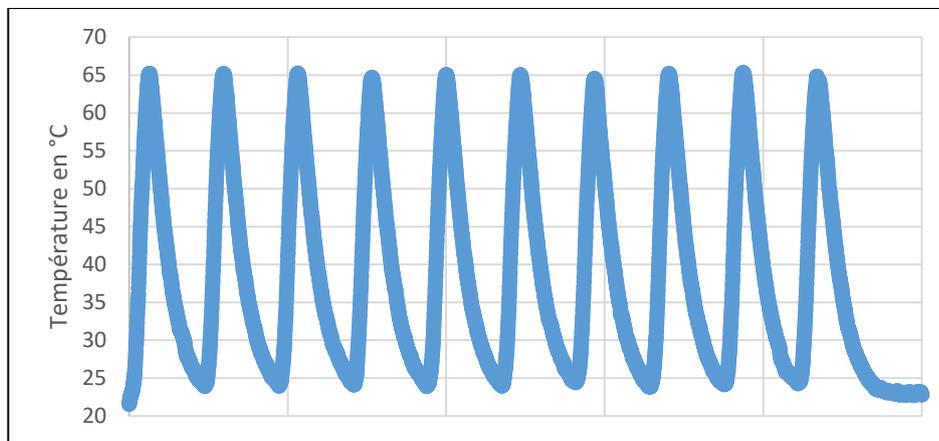


Figure 54 : Exemple d'enregistrement de la température du laser ne présentant pas d'erreur. Il s'agit du cycle de l'échantillon témoin n°1

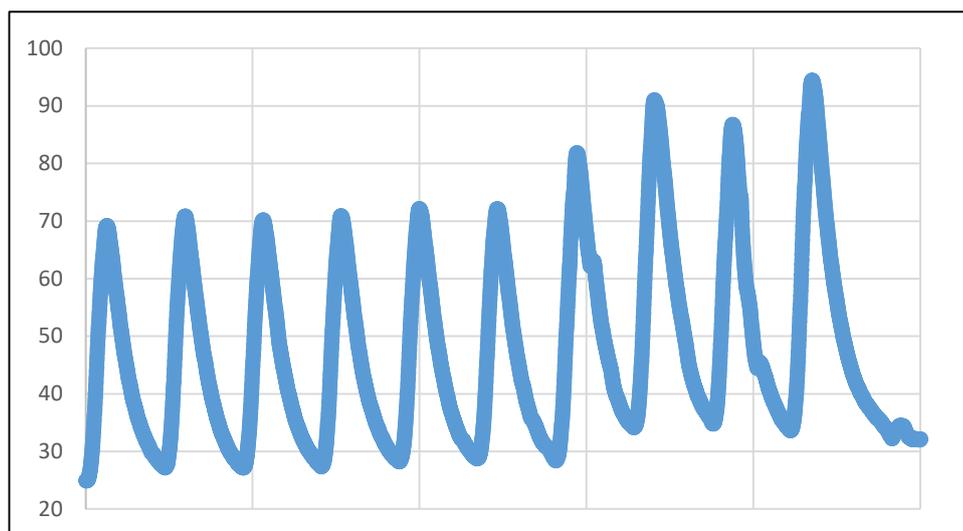


Figure 55 : Enregistrement de la température du laser de l'échantillon n° 8. On notera le défaut de refroidissement qui perturbe la mesure des quatre dernières cuissons.

Afin d'obtenir des résultats comparables, nous avons soustrait la moyenne des 70 dernières mesures de distance du laser, effectuées à la fin du refroidissement du premier cycle, à la valeur absolue de la mesure de la distance entre le laser et le centre du disque de zircon. Cette étape qu'on réalise, à l'identique sur les valeurs de tous les cycles et pour tous les échantillons, a pour but de repositionner la mesure réalisée à température ambiante à un niveau proche de zéro. Cette valeur étant retranchée à toutes les mesures de la même manière, elle ne fausse en rien leur comparaison.

La mesure absolue du laser prend en compte à la fois la déformation de l'échantillon et la dilatation de tous les éléments qui relient l'échantillon à la fenêtre du laser. Pour s'affranchir de cette dernière partie, nous retranchons à chaque valeur enregistrée, pour chaque disque, la moyenne de la mesure des trois disques témoins, pour le même cycle et la même température. Cette valeur étant retranchée à toutes les mesures de la même manière, elle ne fausse en rien leur comparaison.

La déformation mesurée peut être positive ou négative. Si elle est positive, cela signifie que la déformation génère une concavité sur la face en zircon. Si elle est négative, c'est l'inverse.

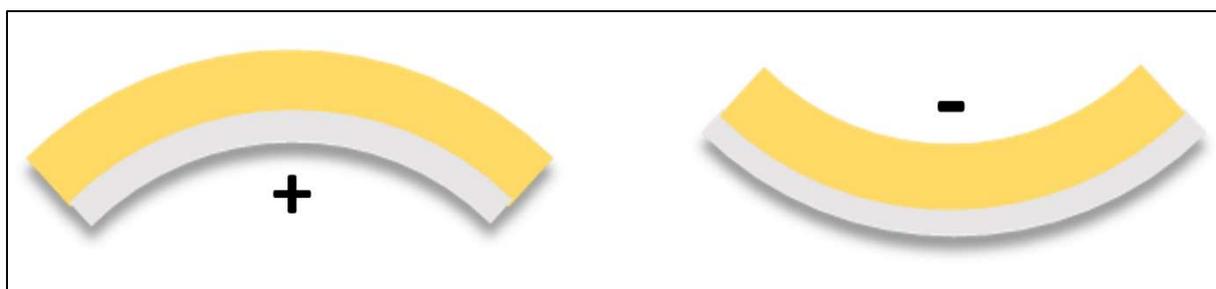


Figure 56 : Déformation de l'échantillon en fonction du signe de la déformation enregistrée : déformation positive à gauche et négative à droite (céramique en jaune et zircon en blanc)

5.2.1 Schématisation, sur un cycle, des enregistrements obtenus sur les échantillons émaillés

La Figure 57 schématise les mesures réalisées sur les différents échantillons émaillés. Les courbes réelles sont disponibles en annexe B. Cette courbe représente la mesure de la déformation (en μm) des échantillons émaillés en fonction de la température (en $^{\circ}\text{C}$) pendant la phase de montée en température, puis en fonction du temps (en minutes) pendant la phase du plateau à 900°C , puis de nouveau en fonction de la température (en $^{\circ}\text{C}$) pendant la phase de refroidissement. Chaque courbe représente la moyenne mobile sur cinq points de la mesure de la déformation lors d'un cycle de chauffe.

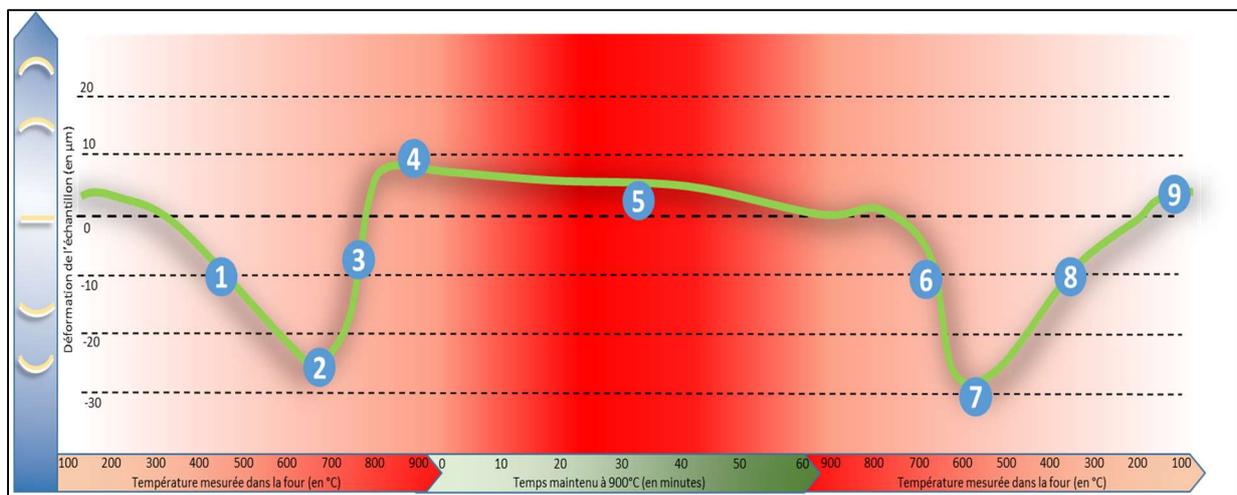


Figure 57 : Courbe schématique de la déformation (en μm) de l'échantillon émaillé au cours des différentes phases du cycle. L'axe horizontal est gradué en $^{\circ}\text{C}$ pour les phases de chauffe et de refroidissement (aux extrémités). Il est gradué en minute pour la phase de maintien à 900°C , au centre. Les numéros sont appelés dans le texte.

5.2.1.1 Phase de chauffe

Pendant la phase de chauffe, on distingue quatre zones sur les enregistrements des échantillons.

Durant la première partie (Figure 57 repère 1), de 100°C à approximativement 600°C , la déformation croît proportionnellement à la température.

Entre 600 °C et 650 °C, la déformation s'accroît davantage pour atteindre un maximum de -30 µm (Figure 57 repère 2).

Autour de 650 °C apparaît une rupture de pente de la courbe qui montre la diminution brutale et linéaire de la déformation pour aboutir, autour de 750 °C, à une déformation qui semble proche de celle enregistrée à température ambiante (Figure 57 repère 3).

S'ensuit une quatrième phase, entre 750 °C et 900 °C, durant laquelle la déformation enregistrée est stable (Figure 57 repère 4).

La comparaison entre les différents cycles semble mettre en évidence une accentuation de l'amplitude de la déformation autour du Tg (autour de 600°C) avec un retour à la normale à la fin.

5.2.1.2 Plateau à 900 °C

Pendant le plateau d'une heure à 900°C (Figure 57 repère 5), les échantillons ne semblent pas subir de déformation marquée et ce, quel que soit le cycle. On peut cependant remarquer que la déformation s'accroît très légèrement (une dizaine de microns) et de manière continue au cours de ce plateau.

5.2.1.3 Phase de refroidissement

La phase de refroidissement semble présenter trois zones, plus ou moins marquées suivant l'échantillon observé.

On note une première zone qui s'étale approximativement de 900 °C à 600 °C (Figure 57 repère 6), durant laquelle l'échantillon se déforme pour atteindre un maximum de 30 µm. Cette déformation n'est pas linéaire.

S'ensuit une rupture de pente aux alentours de 550 °C. (Figure 57 repère 7)

Au-dessous de cette température, la déformation de l'échantillon diminue proportionnellement à la température (Figure 57 repère 8) pour se stabiliser, en fin de refroidissement, à une valeur proche de zéro (Figure 57 repère 9).

5.2.2 Enregistrements obtenus sur les échantillons témoins non émaillés

Quelle que soit la phase observée – montée, plateau ou descente – les échantillons témoins semblent stables. On ne relève pas de déformation nette, même si l'on retrouve des variations atypiques qui ne génèrent aucune déformation permanente. Les courbes sont disponibles en annexe A.

5.2.3 Recherche d'une déformation permanente

Le graphique suivant (Figure 58) illustre, pour chaque échantillon émaillé, la déformation (en μm) en fonction du numéro de cycle de cuisson. On retient pour chaque cycle la moyenne des 70 dernières valeurs de la fin du refroidissement, avant que la nouvelle montée en température n'ait lieu. Nous obtenons donc, pour chaque échantillon, une valeur par cycle, à l'exception du dernier cycle qui ne figure pas sur le graphique. Pour faciliter la lecture, les neuf points sont reliés par une courbe pour chacun des échantillons. Il ne semble pas possible de mettre en évidence l'établissement d'une déformation résiduelle.

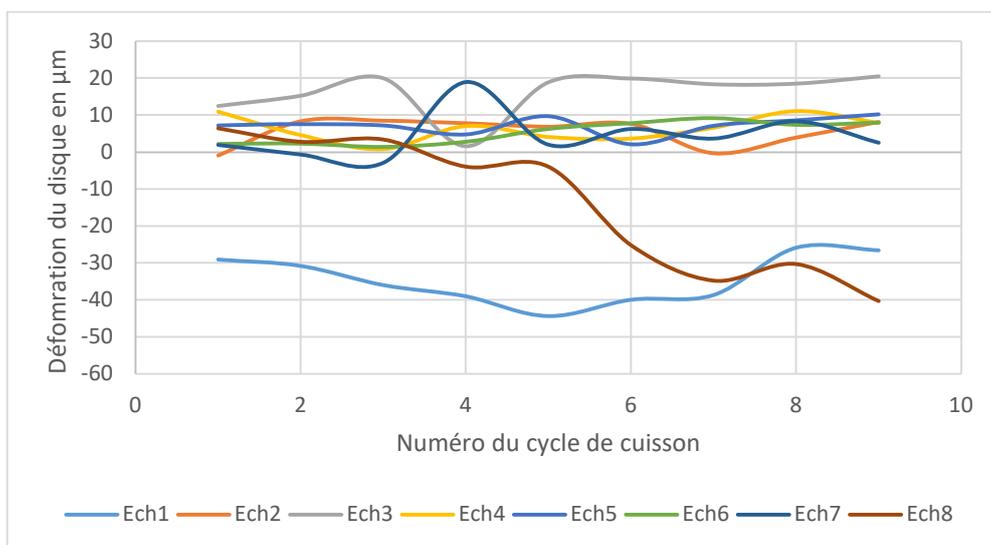


Figure 58: Mesure de la déformation des disques émaillés en fin de refroidissement (moyenne des 70 dernières valeurs enregistrées)

Si l'échantillon 8 semble présenter une déformation accentuée à la fin du traitement, il s'agit de l'effet de la panne de refroidissement du laser explicitée à la Figure 55.

Le graphique suivant (Figure 59) illustre, pour chaque échantillon témoin dépourvu d'émaillage, la déformation (en μm) en fonction du numéro de cuisson. On retient pour chaque cycle la moyenne des 70 dernières valeurs de la fin du refroidissement, avant que la nouvelle montée en température n'ait lieu. Nous obtenons donc, pour chaque échantillon témoin, une valeur par cycle, à l'exception du dernier cycle qui ne figure pas sur le graphique. Pour faciliter la lecture, les neuf points sont reliés par une courbe pour chacun des échantillons témoin. Ici encore, les courbes semblent stables ne mettant pas en évidence une quelconque déformation résiduelle des échantillons.

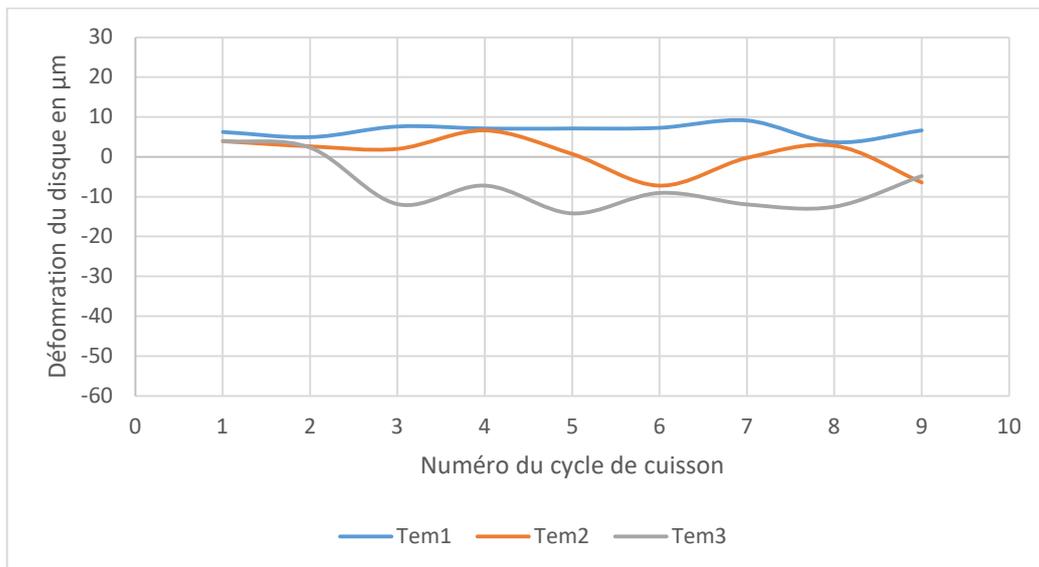


Figure 59: Mesure de la déformation des disques témoins (non émaillés) en fin de refroidissement (moyenne des 70 dernières valeurs enregistrées)

5.3 Discussion

5.3.1 Fiabilité des mesures

En premier lieu, il convient de s'intéresser à la fidélité de la mesure du dispositif utilisé. Le laser présente une répétabilité de $0,2 \mu\text{m}$, à cela s'ajoute un défaut de linéarité qui, sur la plage de mesure de $\pm 15 \text{ mm}$, génère une erreur de fidélité de $0,05\%$ soit $\pm 7,5 \mu\text{m}$.

A cela, il convient d'ajouter l'imprécision découlant de la variation thermique au niveau de la tête laser. En effet, il a été particulièrement difficile de l'isoler. Elle subit donc des variations de température qui, bien que contrôlées, répétées et superposables d'un cycle à l'autre, génèrent une erreur de fidélité de mesure et sortent de plus de la plage d'utilisation recommandée par le fabricant. Cette erreur de fidélité est donnée pour $0,01\% \pm 15 \text{ mm}^\circ\text{C}^{-1}$ soit $1,5 \mu\text{m}^\circ\text{C}^{-1}$. Les variations normales (hors défaillance du module de refroidissement) de la température relevée au niveau du laser sont d'une cinquantaine de degrés Celsius. On arrive donc à une erreur de fidélité linéaire (à rapporter aux $\pm 15 \text{ mm}$ de plage de mesure acceptable) de $\pm 82,5 \mu\text{m}$.

Il serait tentant de ramener ces erreurs de fidélité à la plage réellement mesurée dans notre étude, soit au grand maximum $\pm 0,1 \text{ mm}$. En réalité il faut tenir compte, non pas de la variation de la déformation de l'échantillon, mais de la variation dimensionnelle de toute la colonne en alumine ainsi que de la partie métallique qui maintient la tête laser. On arrive alors à une variation de l'ordre de $0,3 \text{ mm}$, à laquelle il faut ajouter le défaut de positionnement d'un disque à l'autre qui est du même ordre. On obtient alors une plage de mesure réelle de l'ordre du millimètre, ce qui occasionnerait une erreur de fidélité globale de l'ordre de $\pm 3 \mu\text{m}$ sur l'ensemble de la plage, et pour une variation thermique de 50°C .

La déformation moyenne des échantillons varie entre 0 et $30 \mu\text{m}$. Il faut ramener cette valeur à l'erreur de fidélité globale du dispositif de mesure qui est de $\pm 3 \mu\text{m}$. Une règle empirique en métrologie considère que la mesure est fiable si l'erreur est inférieure au dixième de la valeur mesurée. Ici nous serions au-dessus de ce seuil, ce qui rendrait toute interprétation discutable. Il convient cependant de relativiser cette erreur de fidélité. En effet,

elle est la résultante, pour sa part la plus importante de la variation de la température de la tête laser, l'erreur liée au dispositif lui-même ne représentant que 10% de l'erreur globale. Les cycles de températures étant superposables et contrôlés, il n'y a pas de variation brutale. Les tendances des courbes sont donc exploitables et les comparaisons de la déformation d'un échantillon à l'autre pour une même zone de température sont donc également possibles.

Il existe également d'autres éléments susceptibles de perturber la mesure. Le plus évident est lié à l'utilisation d'une pièce ouverte à d'autres expérimentations. Il n'a malheureusement pas été possible d'isoler le dispositif expérimental, et il est donc possible que des perturbations liées au passage à proximité du dispositif aient généré à la fois des variations au niveau de la température de la pièce, mais également des vibrations ou des chocs. La mesure se déroulant sur trois jours, il n'a pas non plus été possible de la réaliser totalement de nuit, lorsque les passages sont moins fréquents. Enfin, il faut relever que le bâtiment est extrêmement mal isolé thermiquement ; il y a donc d'importantes variations de température entre la nuit et le jour, tout comme entre un jour ensoleillé et un jour nuageux.

Le dernier point est lié à l'architecture du dispositif. La colonne en alumine est entourée d'un isolant thermique sous forme de laine. Il est possible que les manipulations du four lors de la mise en place de l'échantillon puissent mettre en suspension des particules de laine qui pourraient perturber le début de la première mesure.

5.3.2 Analyse des cycles thermiques des échantillons émaillés

La courbe suivante (Figure 60) représente de façon schématique les différentes phases d'un cycle de chauffe tel que décrit dans le paragraphe 7.2. A la différence de la courbe présentée à la Figure 57, cette représentation est enrichie des indices 1' et 8' qui sont des déformations enregistrées de manière inconstante.

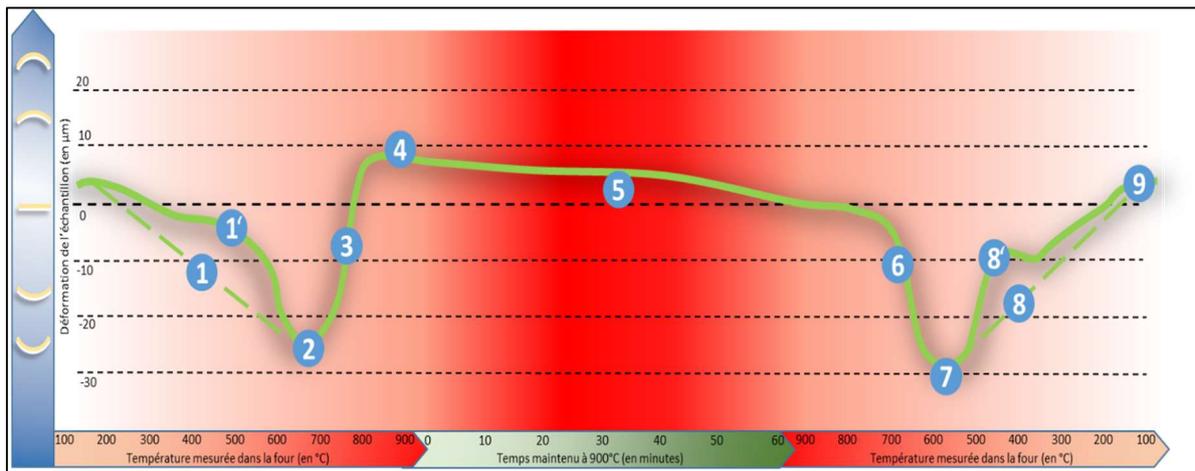


Figure 60 : Courbe schématique de la déformation (en μm) de l'échantillon émaillé au cours des différentes phases du cycle. L'axe horizontal est gradué en $^{\circ}\text{C}$ pour les phases de chauffe et de refroidissement (aux extrémités). Il est gradué en minutes pour la phase de maintien à 900°C , au centre. Les numéros sont appelés dans le texte. Cette courbe tient compte des variations inconstantes de la déformation de l'échantillon au cours des phases de chauffe (1') et de refroidissement (8')

5.3.2.1 Phase de chauffe

Dans la première partie de la courbe, la déformation du disque est linéaire et proportionnelle à la variation de température (Figure 60 repère 1). Lors de cette phase, la céramique est solide et le disque en zircon subit donc directement la contrainte liée au différentiel de coefficient de dilatation thermique.

Le coefficient de dilatation thermique d'un verre reste constant jusqu'à la température de transition vitreuse. Autour de la température de transition vitreuse, il change puis redevient de nouveau constant. C'est d'ailleurs ce changement de pente visible au dilatomètre qui permet de déterminer la température de transition vitreuse. Le coefficient de dilatation thermique étant constant jusqu'à la température de transition vitreuse, il est cohérent que la déformation enregistrée le soit également.

On remarque ensuite un changement de pente (Figure 60 repère 2) de la courbe qui correspond bien à celui qui a lieu au passage de la température de transition vitreuse (autour de 600 °C pour la céramique cosmétique utilisée).

La déformation du disque diminue alors également sous l'effet de la diminution de la viscosité de la céramique (Figure 60 repère 3). La céramique se ramollit graduellement à mesure que le temps et la température croissent. Il en va de même pour les possibilités de relaxation des contraintes résiduelles jusqu'à un point au-delà duquel on peut considérer que toutes les tensions internes sont éliminées. On parle de température de recuit.

Il est envisageable de penser que ce point est atteint autour de 800°C, ce qui correspond à l'amorce du plateau visible à la fin de cette première partie de la courbe (Figure 60 Repère 4).

Une analyse plus fine de cette première partie de la courbe met en évidence une diminution de la déformation du disque entre 400 °C et 600 °C (Figure 60 repère 1'). Comme nous l'avons expliqué précédemment, si la déformation répondait strictement à la contrainte résultant du différentiel de coefficient de dilatation thermique entre la céramique et la zircone, elle devrait être linéaire. La céramique n'étant pas un verre mais une matrice vitreuse avec des inclusions cristallines, envisager que son coefficient de dilatation thermique soit linéaire en deçà de la température de transition vitreuse reste une approximation.

La céramique utilisée (VITA VM9) contient 7,5% de leucite KAlSi_2O_6 (Meirelles et al., 2016). Bien que ce point soit sujet à discussion (Cesar, Soki, Yoshimura, Gonzaga, & Styopkin, 2008), l'inclusion de leucite est supposée améliorer les propriétés mécaniques de la céramique. Elle participe également à l'augmentation du coefficient de dilatation thermique afin de le rendre compatible avec celui de l'armature en zircone.

Le coefficient de dilatation thermique élevé de la leucite est la conséquence de l'imbrication de deux facteurs : le coefficient de dilatation thermique intrinsèque de la leucite qui se situe autour de $22 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et une transformation de forme cristalline de quadratique à

cubique (I. L. Denry, Mackert, Holloway, & Rosenstiel, 1996; Mackert, Butts, & Fairhurst, 1986). La forme quadratique est stable à basse température, tandis que la forme cubique l'est à une température plus élevée. La forme quadratique présente une compacité supérieure de 1,2% par rapport à la forme cubique. La température à laquelle se produit la transformation est variable et dépend de l'origine de la leucite utilisée. Pour une leucite naturelle, la transformation est brusque et a lieu entre 605 °C et 625 °C en fonction de l'origine du prélèvement alors que la leucite obtenue par cristallisation d'un verre présente une transformation plus douce qui se situe entre 400 °C et 500 °C (Faust, 1963). Au refroidissement cette transformation a lieu entre 500 °C et 600 °C ; elle est rapide, réversible et continue (Mrázová & Kloužková, 2009).

La petite variation relevée (Figure 60 repère 1') pourrait donc être expliquée par le changement de forme cristalline de la leucite à cette température.

5.3.2.2 Phase de plateau

Cette phase de la courbe (Figure 60 repère 5), pendant laquelle l'échantillon est maintenu à 900 °C pendant une heure, ne présente pas d'intérêt particulier. On peut éventuellement remarquer une légère diminution de la déformation de l'échantillon sur cette période, ce qui exprimerait simplement la relaxation des contraintes internes sous l'effet de l'augmentation de la viscosité de la céramique cosmétique à cette température.

La comparaison de la déformation de l'échantillon au cours des différents cycles n'évolue pas de manière significative, et on ne peut pas relever de différence entre le comportement des échantillons émaillés et celui des disques témoins (Figure 61). Il semble donc que le disque en zircone, lorsque la céramique est la plus relaxée en fin de plateau, ne présente pas d'évolution de sa déformation en relation avec le temps passé à 900 °C. Ce point semble être en contradiction avec les observations du chapitre précédent (Jakubowicz-Kohen et al., 2014). Cette expérimentation ne permet donc pas de mettre en évidence une influence du vieillissement à haute température.

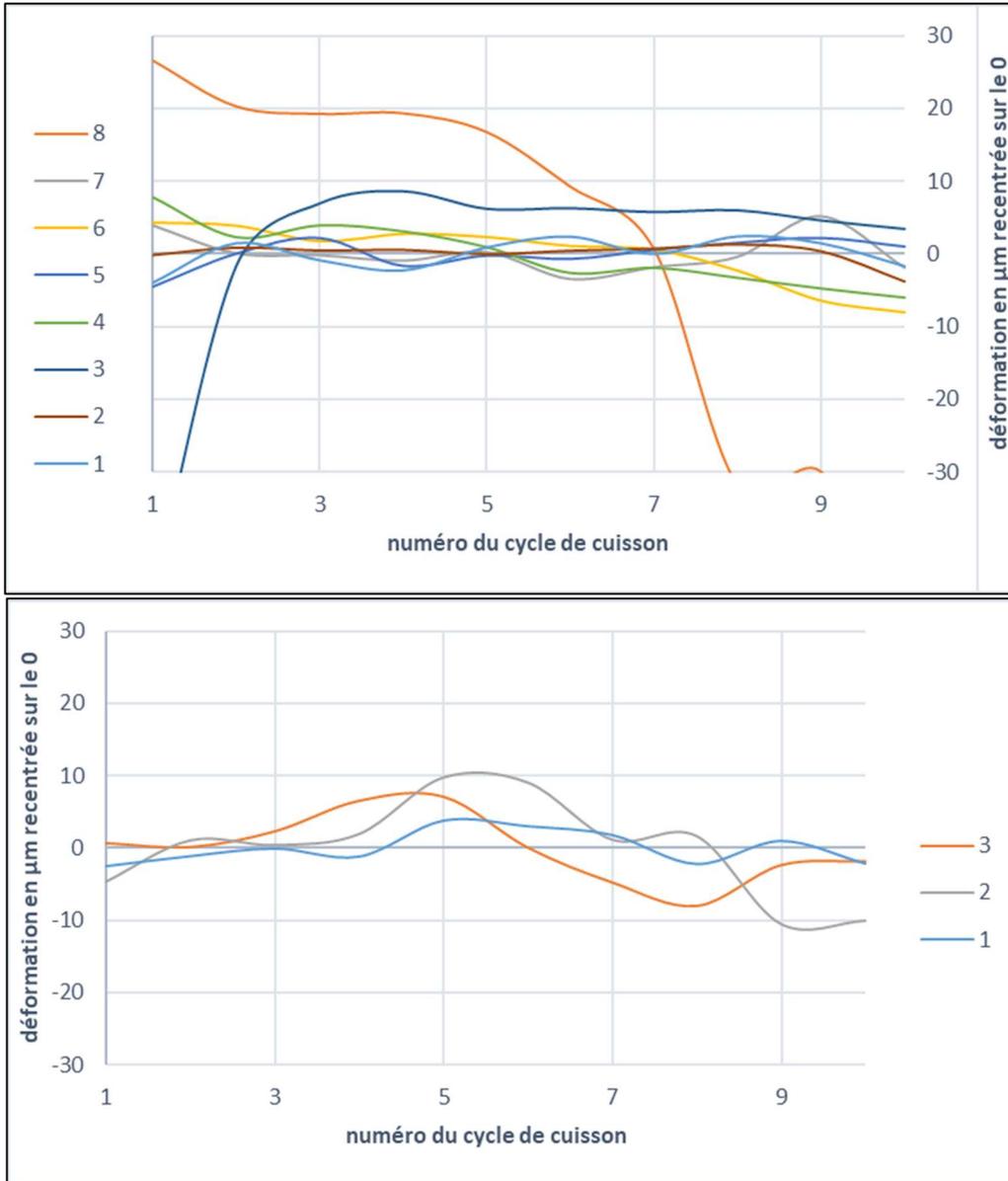


Figure 61 : Courbe représentant l'évolution de la déformation des disques (sur la moyenne des 15 dernières minutes du plateau) en fonction du cycle. Echantillons émaillés en haut, témoins en bas. Les courbes ont été recentrées sur la valeur 0 afin de pouvoir les afficher sur le même graphique.

5.3.2.3 Phase de refroidissement

Le refroidissement s’amorce par une augmentation de la déformation du disque (Figure 60 repère 6) qui atteint son maximum autour de la température de transition vitreuse de la céramique, à 600°C (Figure 60 repère 7). Cette augmentation ne semble pas linéaire. On peut expliquer cette particularité par l’absence de contrôle de la vitesse de refroidissement du four, qui se fait par conduction naturelle. Compte tenu de la différence de température qui s’établit avec la pièce, la température baisse beaucoup plus rapidement en début de refroidissement (Figure 62). On peut également invoquer la solidification progressive de la céramique. Sur ce point aussi, le comportement de l’échantillon durant la phase de chauffe située au-dessus de 600 °C, et celui qu’il a pendant la phase de refroidissement jusqu’à 600 °C ne sont pas symétriques. En effet, le refroidissement débute sur un échantillon qui a relaxé toutes ses contraintes internes, le plateau d’une heure à 900 °C y ayant contribué. A contrario, si l’échantillon en fin de phase de chauffe atteint lui aussi 900 °C, la viscosité relative de la céramique cosmétique ne lui a pas encore permis de relaxer l’ensemble de ses contraintes internes.

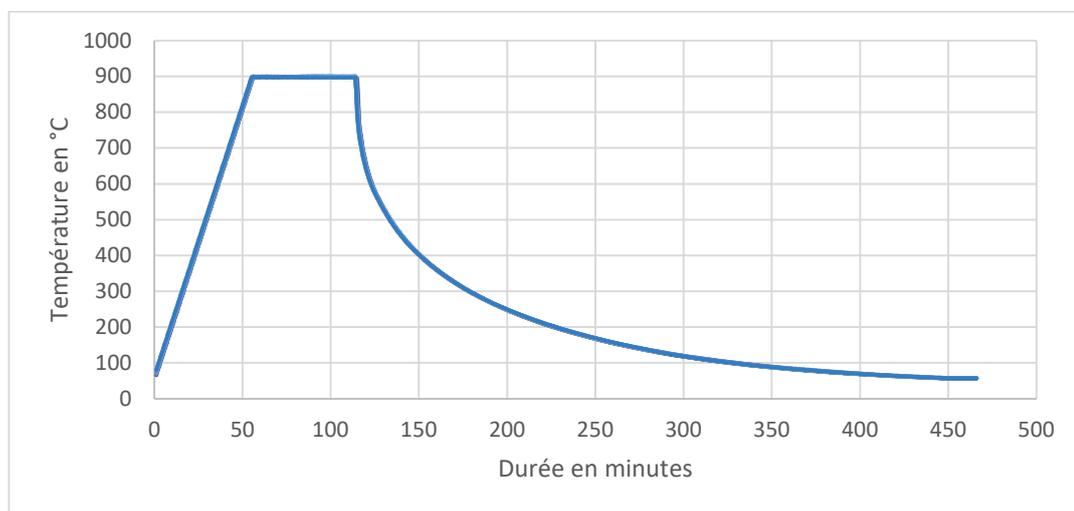


Figure 62 : Superposition des courbes de montée et descente en température des différents cycles (les différents tracés sont impossibles à distinguer, ce qui signifie que les cycles sont bien identiques). On notera la différence qui existe entre la phase de chauffe (à gauche) parfaitement contrôlée et la phase de refroidissement libre (à droite)

Durant cette première étape du refroidissement, un pic inconstant apparaît entre 400 °C et 600 °C (Figure 60 repère 8'). Ce pic pourrait être lié à la fois au passage de T_g , mais aussi à la transformation de la leucite.

Il semble également que ce pic change de forme à partir du septième cycle. Deux phénomènes pourraient l'expliquer. Il peut y avoir soit une dissolution de la leucite dans le verre, soit une transformation de leucite en sanidine ($K_2O-AL_2O_3-6SiO_2$). Il est fort probable que le traitement thermique réalisé dans cette étude ait généré cette transformation, ainsi que l'a décrit Denry (I. L. Denry, Holloway, & Colijn, 2001).

Cette observation est corroborée par les différentes vues en microscopie électronique à balayage. La Figure 63 montre deux images d'un émaillage de zircone. Les échantillons utilisent la même céramique VITA VM9. Sur l'image de gauche issue d'un article de 2013 (A. K. Mainjot et al., 2013), l'échantillon a été émaillé comme le ferait un prothésiste. Sur l'image de droite l'échantillon a été vieilli pendant 10h à une température de 900 °C. Il s'agit d'un échantillon issu de la deuxième étude de la présente thèse. La Figure 64 montre également deux vues d'échantillons différents : l'image de gauche correspond à un échantillon non vieilli, et sur celle droite on observe un échantillon vieilli également pendant 10h à 900 °C. Sur ces deux figures, on peut remarquer que la céramique vieilli présente des zones de cristallisation de forme longiligne rectangulaire.

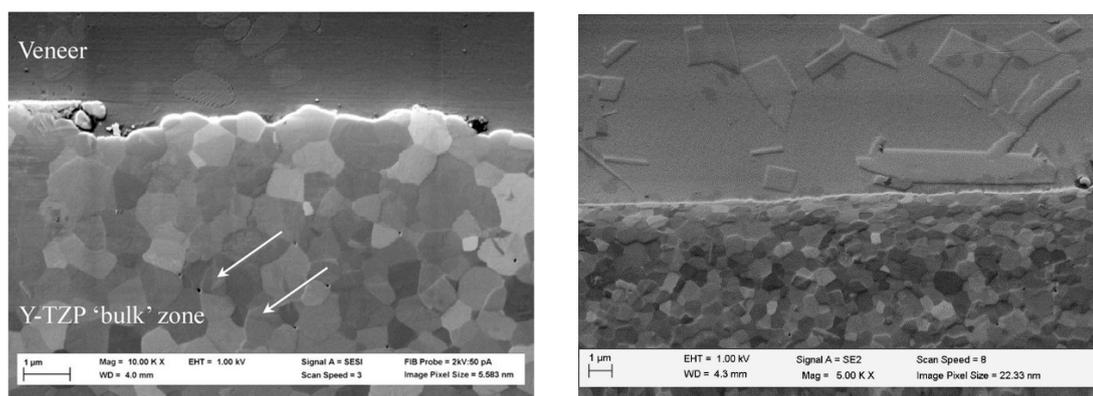


Figure 63 : A gauche, vue au microscope électronique à balayage grossissement 10 000x d'une interface zircone/céramique VM9 après une simple cuisson et refroidissement rapide (A. K. Mainjot et al., 2013). A droite, vue au microscope électronique à balayage grossissement 5 000x d'une interface zircone/céramique VM9 après vieillissement de 10h à 900 °C.

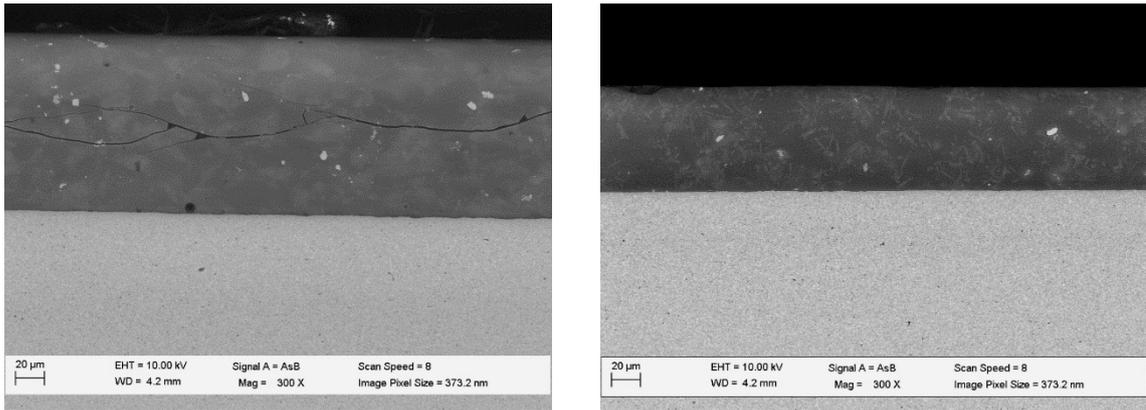


Figure 64 : A gauche, vue au microscope électronique à balayage grossissement 300x d'une interface zircone/céramique VM9 après une simple cuisson et refroidissement rapide. A droite, vue au microscope électronique à balayage grossissement 300x d'une interface zircone/céramique VM9 après vieillissement de 10h à 900 °C.

Ces cristaux sont comparables à ceux décrits par Barreiro dans une publication de 1989 (Barreiro, Rlesgo, & Vicente, 1989). Il évoque la formation de cristaux de feldspath potassiques bien qu'il ne parvienne pas à déterminer s'il s'agit de sanidine, d'orthose ou de microcline.

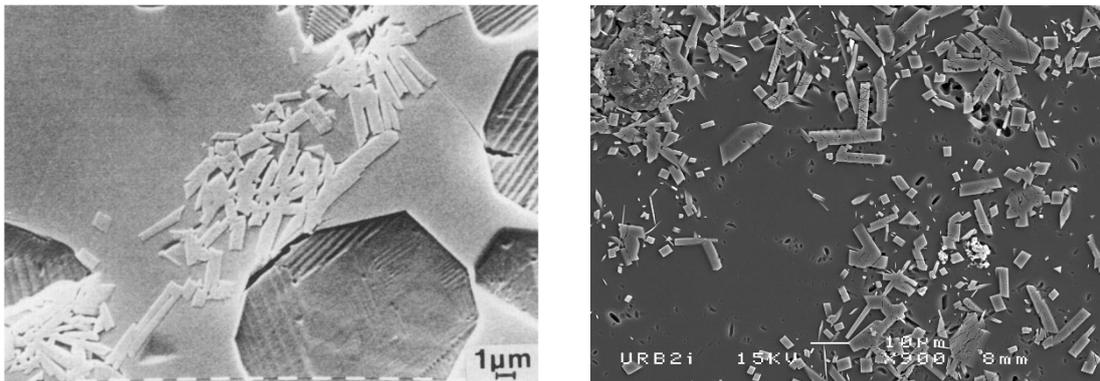


Figure 65 : à gauche cristaux de leucite et de feldspath potassique (Barreiro et al., 1989), à comparer aux cristaux formés dans la céramique VM9 après 10h de vieillissement à 900 °C

Le coefficient de dilatation thermique de la sanidine ($\alpha = 4,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) est nettement plus bas que celui de la leucite ($\alpha = 28 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) et même plus bas que celui de la matrice vitreuse. La conversion possible de la leucite en sanidine, induite par le traitement thermique, engendre une diminution du coefficient de dilatation thermique de la céramique (Mackert, Twiggs, & Williams, 2000). La forme cristalline monoclinique de la sanidine est stable et ne subit donc pas de transformation.

5.3.2.4 Comparaison avec les échantillons témoins

Les échantillons témoins ont subi exactement les mêmes cycles de cuissons successives que les échantillons émaillés. On ne relève pas de variation aussi nette que celles précédemment décrites pour les échantillons émaillés. Les disques témoins ne semblent pas présenter de déformation pendant les différentes phases d'un cycle de cuisson, ni d'évolution d'une déformation liée à la succession des cycles.

5.4 Conclusions

L'expérimentation montre que les disques de zircon non émaillés (témoins) ne se déforment pas pendant les différents cycles de cuisson. La déformation des disques émaillés est donc liée à l'émaillage.

Les disques émaillés montrent une déformation qui suit l'effet du différentiel de coefficient de dilatation thermique entre les deux matériaux. Une autre expérimentation du même type parvient des résultats similaires (M. V. Swain, Mercurio, Tibballs, & Tholey, 2019). On note également une zone de déformation inconstante et atypique pendant la phase de chauffe et pendant la phase de refroidissement. Cette zone pourrait correspondre au changement de forme cristalline de la leucite. La disparition de cette zone après le septième cycle pourrait être expliqué par la cristallisation de sanidine au sein de la matrice amorphe.

6 Conclusion

La problématique clinique de l'écaillage représente un aléa important pour le professionnel, que ce soit au cabinet ou dans l'atelier du prothésiste. L'écaillage va venir impacter la qualité de la restauration et donc la durée de vie de la prothèse en venant altérer ses propriétés physiques et esthétiques. Aujourd'hui il est statistiquement démontré et ne fait plus débat. En revanche, la recherche des causes responsables de cette fragilité particulière de la céramique émaillée sur une armature en zircone reste inachevée. Nous avons évoqué plusieurs hypothèses au chapitre 4. Les travaux menés au cours de cette thèse ont pu mettre en évidence plusieurs particularités de l'émaillage de la zircone qui pourraient engendrer la formation de contraintes résiduelles au niveau de l'interface, différentes de celles qui existent dans une céramique émaillée sur armature métallique. Ces études utilisent comme échantillons des disques de zircone émaillée qui ne correspondent pas à l'anatomie réelle d'une prothèse dentaire. Cette simplification de la forme a permis de cibler certains paramètres, afin d'en isoler les variables dans le but de rendre l'étude plus pertinente. Cette façon de procéder a pour défaut de limiter la représentativité des données lorsqu'on extrapole les résultats obtenus par rapport à l'expérience clinique à l'origine de la problématique ici étudiée. Néanmoins, cela permet de dégager différentes pistes de réflexion. En conclusion, nous récapitulerons les résultats obtenus au cours de cette thèse, puis nous les combinerons et les confronterons aux hypothèses formulées afin d'en dégager les forces et les faiblesses.

6.1 Récapitulatifs des conclusions obtenues au cours des différentes expérimentations

6.1.1 Effet du différentiel de coefficient de dilatation thermique

Tout d'abord, nous avons pu mettre en évidence le comportement particulier de l'armature en zircon qui remet en question le choix du coefficient de dilatation thermique de la céramique. Si un certain écart de coefficient est considéré empiriquement comme favorable, afin d'obtenir un matériau « précontraint » qui sera légèrement plus résistant, il est possible que cela ne soit pas adapté aux céramiques sur zircon. Il semblerait en effet qu'un différentiel de coefficient de dilatation thermique réduit, tout en conservant un coefficient inférieur pour la céramique serait plus adapté.

6.1.2 Interaction chimique

Il semble exister une interaction entre le disque en zircon et une fine épaisseur de céramique émaillée. Cette réaction génère une déformation du disque qui croît avec la durée du vieillissement de l'échantillon à une température supérieure à 900 °C. Sur les images obtenues en microscopie électronique à balayage, on peut ainsi constater un élargissement des joints de grain de zircon situés à l'interface de l'échantillon vieilli. On peut conclure à l'existence d'un processus continu qui évolue en fonction du temps de vieillissement à haute température et qui laisse penser à un phénomène chimique de diffusion. Ce phénomène est à opposer au phénomène séquentiel qui se déroule durant la phase de refroidissement, et qui résulte du différentiel de dilatation thermique qui s'établit entre les deux matériaux.

6.1.3 Déformation des disques lors du processus de cuisson

La déformation du disque a pu être mesurée tout au long des cycles de chauffe et de refroidissement avec un maintien à 900 °C à chaque cycle, et ce pendant 10 cycles. Cela a permis de mettre en évidence une déformation significative des disques émaillés sous l'effet de la température. Cette évolution de la déformation semble cohérente avec l'effet attendu

du différentiel de dilatation thermique. En parallèle, des particularités relevées laissent supposer qu'il pourrait exister un changement de forme cristalline de la leucite présente dans la céramique d'émaillage, lors du processus de vieillissement.

6.2 Analyse combinée et confrontation des hypothèses formulées avec les résultats obtenus :

Ces trois études combinées mettent en évidence des caractéristiques spécifiques de la zircone émaillée quoique certains points demanderaient des investigations supplémentaires.

La pertinence de la problématique s'est confirmée en démontrant que la zircone ne se comportait pas comme un matériau inerte. Son caractère métastable aurait vraisemblablement un effet indésirable sur la résistance de la structure émaillée.

Il a été possible de mesurer que la céramique vieillie pendant 10h à 900 °C changeait de coefficient de dilatation thermique pour atteindre une valeur de $9.10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. S'il n'a pas été possible de déterminer clairement quelles sont les transformations qui se sont produites dans la céramique cosmétique au cours des 10h de vieillissement, leur effet sur le coefficient de dilatation thermique participe à la mesure obtenue.

Ce coefficient se situe entre celui de la céramique expérimentale VM8 ($9,49 \pm 0,001$) et celui de la céramique industrielle VM7 ($8,58 \pm 0,002$), tels que mesurés précédemment. Il a également été possible de constater que tous les échantillons émaillés avec ces deux céramiques ont fracturé spontanément à la sortie du four, ce qui n'a pas permis de réaliser la mesure des contraintes résiduelles. Il apparaît donc clairement que les échantillons vieillissant pendant 10h à 900°C présentant une céramisation de 1,5 mm d'épaisseur, auraient dû fracturer si le seul facteur influent était le différentiel de dilatation thermique. Pourtant, aucun n'a présenté de fracture de la céramique.

L'augmentation du volume de la surface de zircone en contact avec la céramique pourrait expliquer l'absence de fracture des échantillons.

6.2.1 Hypothèse de la transformation de forme cristalline :

La transformation de la forme cristalline quadratique à monoclinique des grains de zirconium à l'interface génère une augmentation de volume (A. K. Mainjot et al., 2012). Cette transformation modifierait non seulement le volume des grains, mais également le coefficient de dilatation thermique de la surface de l'armature, celui-ci diminuant avec le changement de forme cristalline. La zirconium quadratique a un coefficient de dilatation thermique de $10,8 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ alors que celui de la zirconium monoclinique n'est que de $7,5 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (Tada et al., 2012). Il est donc possible qu'un changement de forme cristalline de quadratique vers monoclinique à l'interface abaisse localement le coefficient de dilatation thermique de l'armature, ce qui, une fois corrélé à l'augmentation du coefficient de dilatation thermique de la céramique, pourrait ainsi majorer leur compatibilité et expliquer l'absence de fracture de céramique sur les échantillons vieillis à $900 \text{ } ^\circ\text{C}$ pendant 10h, comme prédit par le modèle théorique précédent.

L'hypothèse d'une origine mécanique de cette transformation ne permet pas d'expliquer l'augmentation de la courbure avec le vieillissement à $900 \text{ } ^\circ\text{C}$, que l'on visualise au cours des cycles de chauffe. Il est cependant envisageable que la migration de l'yttrium de la zirconium vers la céramique modifie localement la teneur en yttrium de la zirconium et déstabilise la phase quadratique au profit de la phase monoclinique.

6.2.2 Hypothèse de l'interdiffusion à l'interface :

Une étude de 2001 (Zeng, Case, & Crimp, 2001) met en évidence la dissolution des joints de grains par invagination d'un verre borosilicate. L'éventuelle réaction de transformation des grains de zirconium à l'interface pourrait également être plus sensible au différentiel local de coefficient de dilatation thermique qui s'établit entre l'invagination de la céramique et les grains de zirconium environnants. La céramique n'est pas homogène et comporte une matrice parsemée d'inclusions. Le coefficient de dilatation thermique mesuré est une moyenne globale mais n'illustre pas les variations locales du différentiel à l'interface, et en particulier au niveau des invaginations de la matrice entre les grains.

La caractérisation microscopique au microscope électronique à balayage montre également l'ouverture des joints de grains sous l'effet du vieillissement. Il est donc possible que la matrice de la céramique ait le même effet, la progression se faisant lorsque la céramique acquiert une haute viscosité à haute température. Une autre étude conclue à une diffusion de silice dans la zirconie (Aboushelib, Kleverlaan, & Feilzer, 2006) sur une épaisseur de 10 μm . Dans une étude par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS), d'autres auteurs mettent également en évidence cette diffusion ainsi qu'une diffusion de zirconie dans la céramique, et ce, sur une épaisseur de 500 nm (Monaco et al., 2014). La diffusion de zirconie dans la céramique cosmétique pourrait également modifier le coefficient de dilatation thermique de la céramique au contact de la zirconie, qui ne correspondrait plus à celui mesuré dans la première et dans la deuxième expérimentations.

6.2.3 Hypothèse de la silicidation

Une autre possibilité est l'apparition de grains de silicate de zirconium, appelé zircon, de formule ZrSiO_4 . En effet, il apparaît que l'interface ZrO_2 / Si est très vulnérable à haute température. Des réactions chimiques de silicidation peuvent alors avoir lieu :

- $\text{SiO}_2 + \text{ZrO}_2 \rightarrow \text{ZrSiO}_4$
- $2 \text{Si} + 2 \text{ZrO}_2 \rightarrow \text{ZrSi} + \text{ZrSiO}_4$
- $3 \text{Si} + 2 \text{ZrO}_2 \rightarrow \text{ZrSi}_2 + \text{ZrSiO}_4$

En effet, l'enthalpie de ces trois réactions est négative à 1000°K (727°C), soit au-dessus du T_g de la céramique d'émaillage, largement constituée de silice (Gutowski et al., 2002).

Cette réaction chimique possible irait également dans le sens d'une modification locale du coefficient de dilatation thermique à la surface de l'armature zirconie en contact avec la céramique. Le coefficient de dilatation thermique du zircon (ZrSiO_4) est négatif entre 30 °C et 800 °C ; sa valeur est de $-2,4 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (Varghese, Joseph, & Sebastian, 2011).

6.3 Explorations futures

Si le phénomène physique peut être un mélange de l'ensemble de ces hypothèses et sans doute d'autres, une incohérence semble persister. En effet, les échantillons présentant un très faible émailage (0,1 mm) se sont courbés avec le vieillissement thermique, tandis que les échantillons présentant un émailage plus épais (1,5 mm) ne semblent pas présenter le même phénomène à température ambiante. Soit l'enregistrement réalisé lors des mesures n'est pas assez précis pour mettre en évidence cette courbure, soit cette courbure est compensée par des contraintes résiduelles se développant dans la céramique d'émailage.

La question reste ouverte car ces courbures auraient alors dues être observées à haute température, lorsque les tensions internes de la céramique sont relâchées.

Afin de poursuivre cette étude, il serait intéressant de réaliser de nouvelles mesures à l'aide du dilatomètre laser expérimental, en augmentant la fréquence de mesure et en utilisant des échantillons avec une couche d'émailage de 100 μm .

D'un point de vu plus pratique, la piste d'un traitement de surface de la zircone est également à explorer. En effet, on a pu mettre en évidence une déformation atypique des échantillons qui semble se stabiliser après 7 heures de vieillissement à haute température. Une cuisson longue de 5 à 10 heures à 900 °C d'une fine couche de céramique avant de réaliser la stratification pourrait stabiliser l'interface et peut-être éviter la transformation cristalline sous contrainte au moment du refroidissement.

7 Bibliographie

- Aboushelib, M. N., Kleverlaan, C. J., & Feilzer, A. J. (2006). Microtensile bond strength of different components of core veneered all-ceramic restorations. Part II: Zirconia veneering ceramics. *Dental Materials*, 22(9), 857–863. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2005.11.014>
- Anusavice, K. J., Dehoff, P. H., Gray, A., & Lee, R. B. (1988). Delayed crack development in porcelain due to incompatibility stress. *J Dent Res*, 67(8), 1086–1091. Retrieved from http://www.ncbi.nlm.nih.gov/entrez/query.fcgi?cmd=Retrieve&db=PubMed&dopt=Citation&list_uids=3165401
- Barreiro, M. M., Rlesgo, O., & Vicente, E. E. (1989). Phase identification in dental porcelains for ceramo-metallic restorations. *Dental Materials*, 5(1), 51–57. [https://doi.org/10.1016/0109-5641\(89\)90094-8](https://doi.org/10.1016/0109-5641(89)90094-8)
- Belli, R, Monteiro, S., Baratieri, L. N., Katte, H., Petschelt, a, & Lohbauer, U. (2012). A photoelastic assessment of residual stresses in zirconia-veneer crowns. *Journal of Dental Research*, 91(3), 316–320. <https://doi.org/10.1177/0022034511435100>
- Belli, Renan, Lohbauer, U., Frankenberger, R., Appelt, A., Schmitt, J., Baratieri, L. N., ... Lohbauer, U. (2013). Thermal-induced residual stresses affect the lifetime of zirconia-veneer crowns. *Dental Materials*, 29(2), 181–190. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2012.11.015>
- Belli, Renan, Petschelt, A., & Lohbauer, U. (2013). Thermal-induced residual stresses affect the fractographic patterns of zirconia-veneer dental prostheses. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 21, 167–177. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2012.10.022>
- Belli, Renan, Wendler, M., Zorzin, J. I., Petschelt, A., Tanaka, C. B., Meira, J., & Lohbauer, U. (2016). Descriptions of crack growth behaviors in glass–ZrO₂ bilayers under thermal residual stresses. *Dental Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2016.06.019>
- Benetti, P., Della Bona, A., & Kelly, J. R. (2010). Evaluation of thermal compatibility between core and veneer dental ceramics using shear bond strength test and contact angle measurement. *Dental Materials : Official Publication of the Academy of Dental Materials*, 26(8), 743–750. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2010.03.019>

- Benetti, P., Kelly, J. R., & Della Bona, A. (2013). Analysis of thermal distributions in veneered zirconia and metal restorations during firing. *Dental Materials : Official Publication of the Academy of Dental Materials*, 29(11), 1166–1172. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2013.08.212>
- Benetti, P., Kelly, J. R., Sanchez, M., & Della Bona, A. (2014). Influence of thermal gradients on stress state of veneered restorations. *Dental Materials*, 30(5), 554–563. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2014.02.020>
- Benetti, P., Pelogia, F., Valandro, L. F., Bottino, M. A., & Bona, A. Della. (2011). The effect of porcelain thickness and surface liner application on the fracture behavior of a ceramic system. *Dental Materials*, 27(9), 948–953. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2011.05.009>
- Bertolotti, R. L. (1980). Calculation of interfacial stress in porcelain-fused-to-metal systems. *Journal of Dental Research*, 59(11), 1972–1977. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/7000868>
- Boitelle, P., Mawussi, B., Tapie, L., & Fromentin, O. (2014). A systematic review of CAD/CAM fit restoration evaluations. *Journal of Oral Rehabilitation*, 41(11), 853–874. <https://doi.org/10.1111/joor.12205>
- Bona, La. Della, Pecho, O. E., & Alessandretti, R. (2015). Zirconia as a Biomaterial. *Biomaterials*, 8, 4978–4991. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-055294-1.00017-9>
- Borba, M., de Araújo, M. D., de Lima, E., Yoshimura, H. N., Cesar, P. F., Griggs, J. a., ... Della Bona, A. (2011). Flexural strength and failure modes of layered ceramic structures. *Dental Materials*, 27(12), 1259–1266. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2011.09.008>
- Capon, W. A. (1891). Porcelain Dental Art. *The Dental Cosmos*, 33(4), 268–270.
- Cesar, P. F., Soki, F. N., Yoshimura, H. N., Gonzaga, C. C., & Styopkin, V. (2008). Influence of leucite content on slow crack growth of dental porcelains. *Dental Materials*, 24(8), 1114–1122. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2008.01.003>
- Cesar, P. F., Yoshimura, H. N., Miranda Júnior, W. G., & Okada, C. Y. (2005). Correlation between fracture toughness and leucite content in dental porcelains. *Journal of Dentistry*, 33(9), 721–729. <https://doi.org/10.1016/j.jdent.2005.02.001>
- Chevalier, J. (2006). What future for zirconia as a biomaterial? *Biomaterials*, 27(4), 535–543. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.07.034>
- Chevalier, J., Deville, S., Münch, E., Jullian, R., & Lair, F. (2004). Critical effect of cubic phase on aging in 3mol% yttria-stabilized zirconia ceramics for hip replacement prosthesis.

- Biomaterials*, 25(24), 5539–5545. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2004.01.002>
- Chevalier, J., Gremillard, L., Virkar, A. V., & Clarke, D. R. (2009). The tetragonal-monoclinic transformation in zirconia: Lessons learned and future trends. *Journal of the American Ceramic Society*, 92(9), 1901–1920. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03278.x>
- Christensen, G. J. (2014). Is the rush to all-ceramic crowns justified? *Journal of the American Dental Association (1939)*, 145(2), 192–194. <https://doi.org/10.14219/jada.2013.19>
- DeHoff, P. H., & Anusavice, K. J. (2004). Creep functions of dental ceramics measured in a beam-bending viscometer. *Dental Materials*, 20(3), 297–304. [https://doi.org/10.1016/S0109-5641\(03\)00107-6](https://doi.org/10.1016/S0109-5641(03)00107-6)
- DeHoff, P. H., Barrett, A. a., Lee, R. B., & Anusavice, K. J. (2008). Thermal compatibility of dental ceramic systems using cylindrical and spherical geometries. *Dental Materials*, 24(6), 744–752. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2007.08.008>
- Denry, I., & Kelly, J. R. (2008). State of the art of zirconia for dental applications. *Dental Materials: Official Publication of the Academy of Dental Materials*, 24(3), 299–307. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2007.05.007>
- Denry, I. L., Holloway, J. A., & Colijn, H. O. (2001). Phase transformations in a leucite-reinforced pressable dental ceramic. *Journal of Biomedical Materials Research*, 54(3), 351–359. [https://doi.org/10.1002/1097-4636\(20010305\)54:3<351::AID-JBM60>3.0.CO;2-0](https://doi.org/10.1002/1097-4636(20010305)54:3<351::AID-JBM60>3.0.CO;2-0)
- Denry, I. L., Mackert, J., Holloway, J. A., & Rosenstiel, S. F. (1996). Effect of cubic leucite stabilization on the flexural strength of feldspathic dental porcelain. *Journal of Dental Research*, 75(12), 1928–1935. <https://doi.org/10.1177/00220345960750120301>
- Durand, J.-C. C., Jacquot, B., Salehi, H., Fages, M., Margerit, J., & Cuisinier, F. J. G. (2012). Confocal Raman microscopic analysis of the zirconia/feldspathic ceramic interface. *Dental Materials*, 28(6), 661–671. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2012.02.013>
- Durand, J. C., Jacquot, B., Salehi, H., Margerit, J., & Cuisinier, F. J. G. (2012). Confocal Raman microscopy and SEM/EDS investigations of the interface between the zirconia core and veneering ceramic: The influence of a liner and regeneration firing. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 23(6), 1343–1353. <https://doi.org/10.1007/s10856-012-4616-4>
- Fabris, S., Paxton, A. T., & Finnis, M. W. (2002). A stabilization mechanism of zirconia based on oxygen vacancies only. *Acta Materialia*, 50(20), 5171–5178. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(02\)00385-3](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(02)00385-3)

- Faust, G. T. (1963). Phase transition in synthetic and natural leucite. *Schweizerische Mineralogische Und Petrographische Mitteilungen*, 43, 165–195.
- Garvie, R. C., Hannink, R. H., & Pascoe, R. T. (1975). Ceramic steel ? *Nature Publishing Group*, 258, 703–704. Retrieved from <http://www.nature.com.proxy1.lib.uwo.ca/nature/journal/v253/n5486/pdf/253009a0.pdf>
- Göstemeyer, G., Jendras, M., Dittmer, M. P., Bach, F.-W., Stiesch, M., & Kohorst, P. (2010). *Influence of cooling rate on zirconia/veneer interfacial adhesion*. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2010.06.026>
- Grémillard, L. (2002). *Relations microstructure-durabilité dans une zircone biomédicale*. 5, 172.
- Guess, P. C., Bonfante, E. A., Silva, N. R. F. A., Coelho, P. G., & Thompson, V. P. (2013). Effect of core design and veneering technique on damage and reliability of Y-TZP-supported crowns. *Dental Materials : Official Publication of the Academy of Dental Materials*, 29(3), 307–316. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2012.11.012>
- Gutowski, M., Jaffe, J. E., Liu, C., Stoker, M., Hegde, R. I., Rai, R. S., & Tobin, P. J. (2002). Thermodynamic stability of high-K dielectric metal oxides ZrO₂ and HfO₂ in contact with Si and SiO₂. *Applied Physics Letters*, 80(11), 1897–1900. <https://doi.org/10.1063/1.1458692>
- Ha, S. R., Kim, S. H., Lee, J. B., Han, J. S., Yeo, I. S., & Yoo, S. H. (2016). Effects of coping designs on stress distributions in zirconia crowns: Finite element analysis. *Ceramics International*, 42(4), 4932–4940. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.12.007>
- Hallmann, L., Ulmer, P., Wille, S., & Kern, M. (2014). Effect of differences in coefficient of thermal expansion of veneer and Y-TZP ceramics on interface phase transformation. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 112(3), 591–599. <https://doi.org/10.1016/j.prosdent.2013.11.009>
- Hsueh, C. H. H., Thompson, G. A. A., Jadaan, O. M. M., Wereszczak, A. A. A., & Becher, P. F. F. (2008). Analyses of layer-thickness effects in bilayered dental ceramics subjected to thermal stresses and ring-on-ring tests. *Dental Materials : Official Publication of the Academy of Dental Materials*, 24(1), 9–17. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2006.12.009>
- Jakubowicz-Kohen, B. D., Sadoun, M. J., Douillard, T., & Mainjot, A. K. (2014). Influence of firing time and framework thickness on veneered Y-TZP discs curvature. *Dental Materials*,

- 30(2), 242–248. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2013.11.009>
- Kim, H.-J., Lim, H.-P., Park, Y.-J., & Vang, M.-S. (n.d.). *Kim et al Clinical Implications*.
- Kim, H. J., Lim, H. P., Park, Y. J., & Vang, M. S. (2011). Effect of zirconia surface treatments on the shear bond strength of veneering ceramic. *Journal of Prosthetic Dentistry*, 105(5), 315–322. [https://doi.org/10.1016/S0022-3913\(11\)60060-7](https://doi.org/10.1016/S0022-3913(11)60060-7)
- Kim, J., Dhital, S., Zhivago, P., Kaizer, M. R., & Zhang, Y. (2018). Viscoelastic finite element analysis of residual stresses in porcelain-veneered zirconia dental crowns. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 82, 202–209. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2018.03.020>
- Koenig, V., Vanheusden, A. J., Le Goff, S. O., & Mainjot, A. K. (2013). Clinical risk factors related to failures with zirconia-based restorations: An up to 9-year retrospective study. *Journal of Dentistry*, 1(12), 1164–1174. <https://doi.org/10.1016/j.jdent.2013.10.009>
- Kon, M., Asaoka, K., Kawano, F., Matsumoto, N., June, R., & October, A. (1994). Effect of Leucite Crystals on the Strength of Glassy Porcelain. *Dental Materials Journal*, 13(2), 138–147. <https://doi.org/10.4012/dmj.13.138>
- Kosmač, T., Oblak, Č., Jevnikar, P., Funduk, N., & Marion, L. (2000). Strength and reliability of surface treated Y-TZP dental ceramics. *Journal of Biomedical Materials Research*, 53(4), 304–313. [https://doi.org/10.1002/1097-4636\(2000\)53:4<304::AID-JBM4>3.0.CO;2-S](https://doi.org/10.1002/1097-4636(2000)53:4<304::AID-JBM4>3.0.CO;2-S)
- Land, D. Ch. H. (1903). Porcelain Dental Art. *The Dental Cosmos*, 45(6), 537–444.
- Larsson, C., & Vult von Steyern, P. (2016). Ten-Year Follow-Up of Implant-Supported All-Ceramic Fixed Dental Prostheses: A Randomized, Prospective Clinical Trial. *The International Journal of Prosthodontics*, 29(1), 31–34. <https://doi.org/10.11607/ijp.4328>
- Lughi, V., & Sergo, V. (2010). Low temperature degradation -aging- of zirconia: A critical review of the relevant aspects in dentistry. *Dental Materials*, 26(8), 807–820. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2010.04.006>
- Mackert, J. R., Butts, M. B., & Fairhurst, C. W. (1986). The effect of the leucite transformation on dental porcelain expansion. *Dental Materials*, 2(1), 32–36. [https://doi.org/10.1016/S0109-5641\(86\)80067-7](https://doi.org/10.1016/S0109-5641(86)80067-7)
- Mackert, J. R., Twiggs, S. W., & Williams, A. L. (2000). High-temperature x-ray diffraction measurement of sanidine thermal expansion. *Journal of Dental Research*, 79(8), 1590–1595. <https://doi.org/10.1177/00220345000790081101>
- Mainjot, A. (2011). *Etude des contraintes résiduelles dans la céramique d'émaillage*. Retrieved

from <http://www.theses.fr/2011PA132040>

- Mainjot, A. K., Douillard, T., Gremillard, L., Sadoun, M. J., & Chevalier, J. (2013). 3D-characterization of the veneer-zirconia interface using FIB nano-tomography. *Dental Materials*, 29(2), 157–165. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2012.11.010>
- Mainjot, A. K., Najjar, A., Jakubowicz-Kohen, B. D., & Sadoun, M. J. (2015). Influence of thermal expansion mismatch on residual stress profile in veneering ceramic layered on zirconia: Measurement by hole-drilling. *Dental Materials*, 31(9), 1142–1149. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2015.06.017>
- Mainjot, A. K., Schajer, G. S., Vanheusden, A. J., & Sadoun, M. J. (2011a). Influence of cooling rate on residual stress profile in veneering ceramic: Measurement by hole-drilling. *Dental Materials*, 27(9), 906–914. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2011.11.009>
- Mainjot, A. K., Schajer, G. S., Vanheusden, A. J., & Sadoun, M. J. (2011b). Influence of veneer thickness on residual stress profile in veneering ceramic: Measurement by hole-drilling. *Dental Materials*, 28, 160–167. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2011.11.008>
- Mainjot, A. K., Schajer, G. S., Vanheusden, A. J., & Sadoun, M. J. (2011c). Residual stress measurement in veneering ceramic by hole-drilling. *Dental Materials*, 27(5), 439–444. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2010.12.002>
- Mainjot, A. K., Schajer, G. S., Vanheusden, A. J., & Sadoun, M. J. (2012). Influence of zirconia framework thickness on residual stress profile in veneering ceramic: Measurement by hole-drilling. *Dental Materials*, 28(4), 378–384. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2011.11.009>
- Meirelles, P. D., Spigolon, Y. O., Borba, M., & Benetti, P. (2016). Leucite and cooling rate effect on porcelain/zirconia mechanical behavior. *Dental Materials*, 32(12), e382–e388. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2016.09.018>
- Monaco, C., Tucci, A., Esposito, L., & Scotti, R. (2014). Adhesion Mechanisms At the Interface Between Y-Tzp and Veneering Ceramic With and Without Modifier. *Journal of Dentistry*, 42(11), 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.jdent.2014.07.019>
- Mrázová, M., & Kloužková, A. (2009). Leucite porcelain fused to metals for dental restoration. *Ceramics - Silikaty*, 53(3), 225–230.
- Nakamura, T., Wakabayashi, K., Zaima, C., Nishida, H., Kinuta, S., & Yatani, H. (2009). Tensile bond strength between tooth-colored porcelain and sandblasted zirconia framework. *Journal of Prosthodontic Research*, 53(3), 116–119.

<https://doi.org/10.1016/j.jpor.2009.02.007>

- Olsson, K.-G., Fürst, B., Andersson, B., & Carlsson, G. E. (2003). *A Long-Term Retrospective and Clinical Follow-up Study of In-Ceram Alumina FPDs*. *16*(2), 150–156.
- Pang, Z., Chughtai, A., Sailer, I., & Zhang, Y. (2015). A fractographic study of clinically retrieved zirconia–ceramic and metal–ceramic fixed dental prostheses. *Dental Materials*, *31*(10), 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2015.07.003>
- Per Vult von Steyern, O. L. O. J., & Nilner, K. (2001). Five-Year Evaluation of Posterior All-Ceramic Three-Unit (In-Ceram) FPDs. *Int J Prosthodont*, *14*(4), 379–384.
- Piconi, C., & Maccauro, G. (1999). Zirconia as a Biomaterial. *Biomaterials*, *20*, 1–25. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-055294-1.00017-9>
- Pjetursson, B. E., Sailer, I., Makarov, N. A., Zwahlen, M., Thoma, D. S., Zwahlen, M., & Pjetursson, B. E. (2015). All-ceramic or metal-ceramic tooth-supported fixed dental prostheses (FDPs)? A systematic review of the survival and complication rates. Part I: Single crowns (SCs)? *Dental Materials*, *31*(6), 603–623. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2015.02.013>
- Rinke, S., Schäfer, S., Lange, K., Gersdorff, N., & Roediger, M. (2013). Practice-based clinical evaluation of metal-ceramic and zirconia molar crowns: 3-year results. *Journal of Oral Rehabilitation*, *40*(3), 228–237. <https://doi.org/10.1111/joor.12018>
- Rosentritt, M., Steiger, D., Behr, M., Handel, G., & Kolbeck, C. (2009). Influence of substructure design and spacer settings on the in vitro performance of molar zirconia crowns. *Journal of Dentistry*, *37*(12), 978–983. <https://doi.org/10.1016/j.jdent.2009.08.003>
- Rues, S., Kröger, E., Müller, D., & Schmitter, M. (2010). Effect of firing protocols on cohesive failure of all-ceramic crowns. *Journal of Dentistry*, *38*(12), 987–994. <https://doi.org/10.1016/j.jdent.2010.08.014>
- Ruiz, L., & Readey, M. J. (1996). Effect of heat-treatment on grain size, phase assemblage, and mechanical properties of 3 mol% Y-TZP. *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 79, pp. 2331–2340. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1996.tb08980.x>
- Sailer, I., Makarov, N. A., Thoma, D. S., Zwahlen, M., & Pjetursson, B. E. (2015). All-ceramic or metal-ceramic tooth-supported fixed dental prostheses (FDPs)? A systematic review of the survival and complication rates. Part I: Single crowns (SCs)? *Dental Materials*, *31*(6), 603–623. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2015.02.013>
- Sato, H., Yamada, K., Pezzotti, G., Nawa, M., & Ban, S. (2008). Mechanical properties of dental

- zirconia ceramics changed with sandblasting and heat treatment. *Dental Materials Journal*, 27(3), 408–414. <https://doi.org/10.4012/dmj.27.408>
- Scherrer, S. S., Quinn, J. B., Quinn, G. D., & Wiskott, H. W. A. (2007). Fractographic ceramic failure analysis using the replica technique. *Dental Materials*, 23(11), 1397–1404. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2006.12.002>
- Schneider, H. (2000). *La prothèse dentaire dans l'Antiquité*. Université René Descartes Paris, 5.
- Scott, H. G. (1975). Phase relationships in the zirconia-yttria system. *Journal of Materials Science*, 10(9), 1527–1535. <https://doi.org/10.1007/BF01031853>
- Steiner, P. J., Kelly, J. R., & Giuseppetti, A. A. (1997). Compatibility of ceramic-ceramic systems for fixed prosthodontics. *Int J Prosthodont*, 10(4), 375–380. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/9484048>
- Swain, M. V. (2009). Unstable cracking (chipping) of veneering porcelain on all-ceramic dental crowns and fixed partial dentures. *Acta Biomaterialia*, 5(5), 1668–1677. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2008.12.016>
- Swain, M. V., Mercurio, V., Tibballs, J. E., & Tholey, M. (2019). Thermal induced deflection of a porcelain–zirconia bilayer: Influence of cooling rate. *Dental Materials*, 35(4), 574–584. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2019.01.019>
- Tada, K., Sato, T., & Yoshinari, M. (2012). Influence of surface treatment on bond strength of veneering ceramics fused to zirconia. *Dental Materials Journal*, 31(2), 287–296. <https://doi.org/10.4012/dmj.2011-163>
- Taskonak, B., Borges, G. A., Mecholsky, J. J., Anusavice, K. J., Moore, B. K., & Yan, J. (2008). The effects of viscoelastic parameters on residual stress development in a zirconia/glass bilayer dental ceramic. *Dental Materials*, 24(9), 1149–1155. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2008.01.004>
- Tholey, M. J., Berthold, C., Swain, M. V., & Thiel, N. (2010). XRD2 micro-diffraction analysis of the interface between Y-TZP and veneering porcelain: role of application methods. *Dental Materials*, 26(6), 545–552. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2010.02.002>
- Tholey, M. J., Swain, M. V., & Thiel, N. (2009). SEM observations of porcelain Y-TZP interface. *Dental Materials*, 25(7), 857–862. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2009.01.006>
- Tholey, M. J., Swain, M. V., & Thiel, N. (2011). Thermal gradients and residual stresses in veneered Y-TZP frameworks. *Dental Materials : Official Publication of the Academy of*

- Dental Materials*, 27(11), 1102–1110. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2011.08.001>
- Timoshenko, S., & Woinowsky-Krieger, S. (1959). *Theory of Plates and Shells* (Second Edi). New-York: McGRAW-HILL BOOK COMPANY.
- Varghese, J., Joseph, T., & Sebastian, M. T. (2011). ZrSiO₄ ceramics for microwave integrated circuit applications. *Materials Letters*, 65(7), 1092–1094. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.01.020>
- Vita VM 9 Working Instruction. (2018). *Documentation VITA VM9*, pp. 1–36. Vita ZahnFabrik.
- Walton, T. R., & O'Brien, W. J. (1985). Thermal stress failure of porcelain bonded to a palladium-silver alloy. *Journal of Dental Research*, 64(3), 476–480. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/3882796>
- Wang, G., Zhang, S., Bian, C., & Kong, H. (2014a). Effect of zirconia surface treatment on zirconia/veneer interfacial toughness evaluated by fracture mechanics method. *Journal of Dentistry*, 42(7), 808–815. <https://doi.org/10.1016/j.jdent.2014.04.005>
- Wang, G., Zhang, S., Bian, C., & Kong, H. (2014b). Interface toughness of a zirconia-veneer system and the effect of a liner application. *Journal of Prosthetic Dentistry*, 112(3), 576–583. <https://doi.org/10.1016/j.prosdent.2013.12.010>
- Wendler, M., Belli, R., Petschelt, A., & Lohbauer, U. (2015). Characterization of residual stresses in zirconia veneered bilayers assessed via sharp and blunt indentation. *Dental Materials: Official Publication of the Academy of Dental Materials*, 31(8), 948–957. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2015.05.001>
- Yoon, H.-I., Yeo, I.-S., & Han, J.-S. (2016). Effect of various surface treatments on the interfacial adhesion between zirconia cores and porcelain veneers. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 69, 79–85. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2016.03.019>
- Zeng, L., Case, E. D., & Crimp, M. A. (2001). *The interfacial microstructure of zirconia and MaCor™ joined using spin-on interlayers*. 307, 74–79.

8 Table des Illustrations

Figure 1 : Schéma d'une couronne céramo-métallique. La couronne est ici coupée afin de faire apparaître les deux couches qui la constituent : au contact de la dent préparée, en beige, une première couche grise représente l'armature métallique et, en surface, une seconde couche, marron, représente la céramique.	13
Figure 2 : Schéma d'une préparation d'une dent lui permettant de recevoir une couronne	14
Figure 3 : La préparation dentaire est protégée par une couronne provisoire.	14
Figure 4 : Empreinte de la préparation et des dents adjacentes	15
Figure 5 : Modèle en plâtre issu de l'empreinte. On notera le pilier séparé du reste du modèle.....	16
Figure 6 : Maquette en cire de la future restauration.....	16
Figure 7 : Clé palatine, clé mésiale et maquette en cire de l'armature. On notera l'espace ménagé pour la céramique.	17
Figure 8 : La maquette de l'armature est incluse dans un cylindre en matériau réfractaire.....	17
Figure 9 : Application d'une première couche de céramique opaque en faible épaisseur	18
Figure 10 : Application de la couche dentine puis de la couche émail.....	19
Figure 11 : Couronne terminée sur le modèle et scellée en bouche	20
Figure 12 : Schémas des structures cristallographiques monoclinique, quadratique et cubique. Zr^{4+} en rouge et O^{2-} en bleu.....	21
Figure 13 : Forme QUADRATIQUE : cristal d'anatase (TiO_2) (source : https://www.sciencedirect.com/topics/chemical-engineering/titanium-dioxide).....	22
Figure 14 : Forme MONOCLINIQUE : cristal d'augite $((Si,Al)_2O_6)(Ca,Mg, Fe,Ti,Al)_2$ (source : geowiki.fr).....	22
Figure 15 : Vue au microscope électronique à balayage d'une couche de zircone Y-TZP	23

Figure 16 : Stabilisation de la zirconite en phase quadratique à température ambiante par le remplacement dans la maille d'un Zr^{4+} par un Y^{3+} . En rouge Zr^{4+} , en bleu O^{2-} et en vert Y^{3+} . La flèche indique la lacune d'oxygène générée.....	23
Figure 17 : Diagramme de phase illustrant les formes cristallines au sein de la zirconite. La zone grisée correspond aux TZP (d'après Scott, 1975).....	24
Figure 18 : Structure cristalline d'équilibre de la maille quadratique à gauche et de la phase cubique à droite. Les ions d'oxygène sont en gris et les ions de zirconite ou d'yttrium sont en noir. Les flèches pointent les lacunes d'oxygènes qui sont 4 fois plus nombreuses pour la phase cubique que pour la phase quadratique (Source : Fabris, 2002).	25
Figure 19 : Illustration du renforcement par transformation de phase. De gauche à droite : ouverture d'une fêlure dans le matériau et « cicatrisation » de cette fêlure par transformation des grains qui la bordent.	26
Figure 20 : A gauche, fracture d'une prothèse plurale laissant apparaître l'armature en zirconite (en blanc). Il peut s'agir d'une délamination si la structure est intacte, ou d'une fracture plus profonde si elle concerne également la zirconite. A droite, vue clinique d'une prothèse présentant à la fois des zones de délamination, où l'on voit la structure en zirconite en blanc et des zones d'écaillage.....	31
Figure 21 : Fracture de type écaillage au niveau de la couronne. On remarque deux zones concernées, une sur l'arrière et une au niveau de la face qui jouxte la dent précédente. Une telle fracture impose de refaire la restauration.....	32
Figure 22 : Schématisation des gradients thermiques lors du refroidissement, en fonction de la vitesse de refroidissement et de la forme de l'émaillage. Les effets de bord n'ont pas été schématisés.	39
Figure 23 : Variation de la viscosité d'une céramique en fonction de la température et valeurs remarquables.....	41
Figure 24 : variation de la longueur mesurée d'un échantillon en fonction de la température.	42
Figure 25 : Comparaison des profils de contraintes typiques selon la profondeur au niveau de la céramique d'émaillage d'un substrat métallique (VM) ou d'un substrat en zirconite (VZr). Les contraintes sont en tension si la mesure est positive et en compression si la mesure est négative (source : Mainjot, 2011).	45

Figure 26 : Contraintes résiduelles mesurées par le méthode du trou incrémental en fonction de la profondeur du forage, sur des échantillons céramo-métalliques dont l'épaisseur d'émaillage varie de 1 à 3mm (source : Mainjot, 2011).	46
Figure 27 : Contraintes résiduelles mesurées par la méthode du trou incrémental en fonction de la profondeur du forage, sur des échantillons émaillés sur armature zircone dont l'épaisseur d'émaillage varie de 1 à 2,5mm (source : Mainjot, 2011).	47
Figure 28 : Dilatomètre linéaire à piston (Netzsch DIL 402c, Sel, Allemagne) (source www.netzsch-thermal-analysis.com)	55
Figure 29 : Vue schématique de la fabrication des disques de zircone à partir d'une galette destinée à l'utilisation en CAD-CAM.	56
Figure 30 : Vue schématique du processus de fabrication de l'échantillon émaillé à partir d'un disque de zircone préfrittée. De gauche à droite : disque de zircone préfrittée, disque après frittage, disque après émaillage en trois couches.	56
Figure 31 : A gauche, vue schématique de la jauge de contrainte « type rosette ». A droite, jauge de contrainte collée au centre de l'échantillon.	58
Figure 32 : Schéma de principe de la mesure de la résistance de jauges de contrainte	59
Figure 33 : Schéma du perçage au centre de l'échantillon, le dessin des jauges a été simplifié et ne rend pas compte de la réalité.	60
Figure 34 : Photographie d'un échantillon fracturé (VM7/Y-TZP). L'armature zircone est en arrière-plan, encore recouverte d'une couche d'émaillage. Deux fragments de céramique se sont détachés au premier plan.	63
Figure 35 : Profil des moyennes des contraintes résiduelles calculées (et écarts-types) en fonction de la profondeur de la mesure par rapport à la surface de l'échantillon. Les valeurs négatives correspondent à une contrainte en compression, les valeurs positives à une contrainte en tension.	64
Figure 36 : Des cylindres de 20 mm de diamètre sont découpés dans un disque de zircone Y-TZP destiné à l'utilisation en machine CAD-CAM. Ces cylindres sont ensuite tronçonnés en disques de différentes épaisseurs : 0,9 mm (N=7), 1,29 mm (N=5) et 1,93 mm (N=5).	72
Figure 37 : Les disques zircones issus du bloc CAD-CAM sont frittés à 1530°C pendant 2h, puis émaillés. La couche d'émaillage est ensuite réduite à 0,1 mm d'épaisseur.	73
Figure 38 : Schéma récapitulatif des cycles de cuissons auxquels sont soumis les différents échantillons.	74

Figure 39 : Vue schématique de la mesure d'un échantillon. Le palpeur se déplace verticalement pour suivre la surface de l'échantillon qui lui se déplace horizontalement. Une première série de mesures est réalisée selon un axe en aller puis retour. L'échantillon est ensuite tourné de 90° et une nouvelle série de mesure est effectuée.	75
Figure 40 : Mesure du rayon de courbure en fonction du temps de cuisson et pour chaque type d'échantillon en fonction de son épaisseur. Les échantillons tests sont les échantillons non émaillés.....	79
Figure 41 : Déformation de l'échantillon à la fin du refroidissement. L'armature en zircon est schématisée en blanc, l'émaillage en jaune. La courbure mesurée, négative, signifie que la convexité se situe du côté de la face émaillée.....	80
Figure 42 : Courbures mesurée (en bleu) et calculée (en vert) pour un échantillon de 1 mm d'épaisseur d'armature zircon, en fonction du temps de cuisson.	81
Figure 43 : Courbure moyenne enregistrée pour un échantillon de 0,75 mm d'épaisseur d'armature, soumis à un cycle de cuisson long (courbe verte, cinq étapes pour un total de 10h à 900 °C) et à un cycle court (courbe bleue, cinq étapes uniquement de montée et descente à 900 °C), en fonction du nombre d'étapes.	82
Figure 44 : Echantillon de contrôle, vue de l'interface zircon/ céramique à grossissement 15 000.....	83
Figure 45 : Echantillon de contrôle, vue de l'interface zircon/céramique à grossissement 25 000.....	83
Figure 46 : Echantillon ayant passé 10h à 900 °C, vue de l'interface zircon/céramique à grossissement 15 000. Les flèches indiquent des zones d'altération de la zircon avec ouverture de certains joints de grains.	83
Figure 47 : Echantillon ayant passé 10h à 900 °C, vue de l'interface zircon/céramique à grossissement 40 000. Les flèches indiquent des zones d'altération de la zircon avec ouverture de certains joints de grains.	83
Figure 48 : Dilatomètre laser expérimental prêt à fonctionner. Il s'agit d'une version qui n'était pas encore équipée du refroidissement par eau mais d'un simple radiateur ventilé.	87
Figure 49 : Modélisation 3D du moule de l'enceinte de cuisson (à gauche). Il sera imprimé en résine calcinable (à droite) et moulé en matériau réfractaire.	88
Figure 50 : Programmateur PID, illustration eurotherm.tm.fr	89

Figure 51 : Dispositif laser LKG-80 et son contrôleur LKG-300, (illustration Keyence.com)	90
.....	90
Figure 52 : Vue schématique du four et détail du système de chauffage, du laser et de son module de refroidissement	91
Figure 53 : Cycle de cuisson d'un échantillon (mesure de la température à l'intérieur du four et au niveau du laser)	92
Figure 54 : Exemple d'enregistrement de la température du laser ne présentant pas d'erreur. Il s'agit du cycle de l'échantillon témoin n°1	93
Figure 55 : Enregistrement de la température du laser de l'échantillon n° 8. On notera le défaut de refroidissement qui perturbe la mesure des quatre dernières cuissons.	93
Figure 56 : Déformation de l'échantillon en fonction du signe de la déformation enregistrée : déformation positive à gauche et négative à droite (céramique en jaune et zircon en blanc)	94
Figure 57 : Courbe schématique de la déformation (en μm) de l'échantillon émaillé au cours des différentes phases du cycle. L'axe horizontal est gradué en $^{\circ}\text{C}$ pour les phases de chauffe et de refroidissement (aux extrémités). Il est gradué en minute pour la phase de maintien à 900°C , au centre. Les numéros sont appelés dans le texte.	95
Figure 58 : Mesure de la déformation des disques émaillés en fin de refroidissement (moyenne des 70 dernières valeurs enregistrées)	97
Figure 59 : Mesure de la déformation des disques témoins (non émaillés) en fin de refroidissement (moyenne des 70 dernières valeurs enregistrées)	98
Figure 60 : Courbe schématique de la déformation (en μm) de l'échantillon émaillé au cours des différentes phases du cycle. L'axe horizontal est gradué en $^{\circ}\text{C}$ pour les phases de chauffe et de refroidissement (aux extrémités). Il est gradué en minute pour la phase de maintien à 900°C , au centre. Les numéros sont appelés dans le texte. Cette courbe tient compte des variations inconstantes de la déformation de l'échantillon au cours des phases de chauffe (1') et de refroidissement (8')	101
Figure 61 : Courbe représentant l'évolution de la déformation des disques (sur la moyenne des 15 dernières minutes du plateau) en fonction du cycle. Echantillons émaillés en haut, témoins en bas. Les courbes ont été recentrées sur la valeur 0 afin de pouvoir les afficher sur le même graphique.	104

Figure 62 : Superposition des courbes de montée et descente en température des différents cycles (les différents tracés sont impossibles à distinguer, ce qui signifie que les cycles sont bien identiques). On notera la différence qui existe entre la phase de chauffe (à gauche) parfaitement contrôlée et la phase de refroidissement libre (à droite)..... 105

Figure 63 : A gauche, vue au microscope électronique à balayage grossissement 10 000x d'une interface zircone céramique VM9 après une simple cuisson en refroidissement rapide. (A. K. Mainjot et al., 2013) A droite, vue au microscope électronique à balayage grossissement 5 000x d'une interface zircone céramique VM9 000 après vieillissement de 10h à 900°C... 106

Figure 64 : A gauche, vue au microscope électronique à balayage grossissement 300x d'une interface zircone céramique VM9 après une simple cuisson en refroidissement rapide. A droite, vue au microscope électronique à balayage grossissement 300x d'une interface zircone céramique VM9 000 après vieillissement de 10h à 900°C. 107

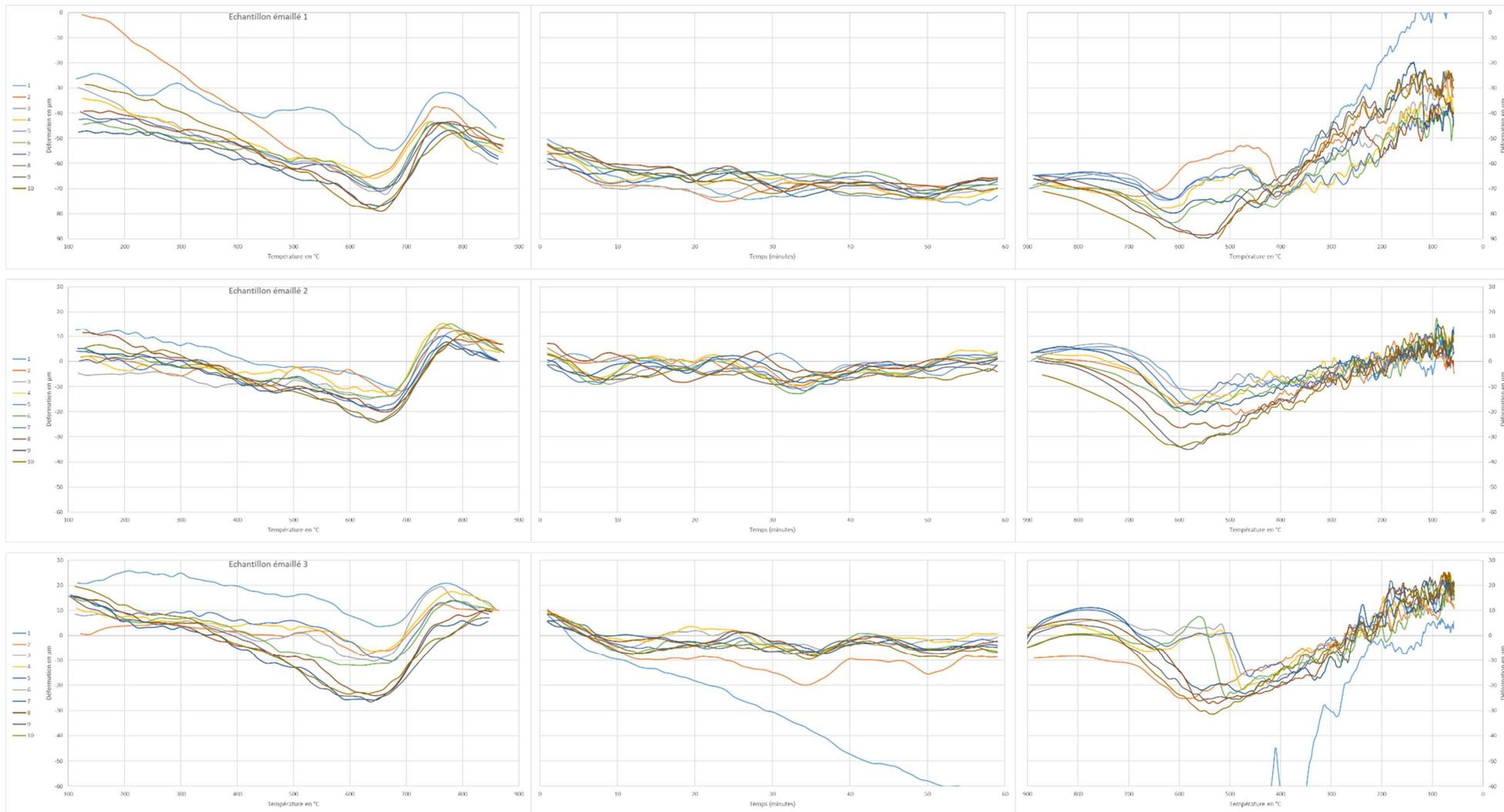
Figure 65 : à gauche Cristaux de leucite et de feldspath potassique (Barreiro et al., 1989), à comparer aux cristaux formés dans la ceramique VM9 après 10h de vieillissement à 900°C 107

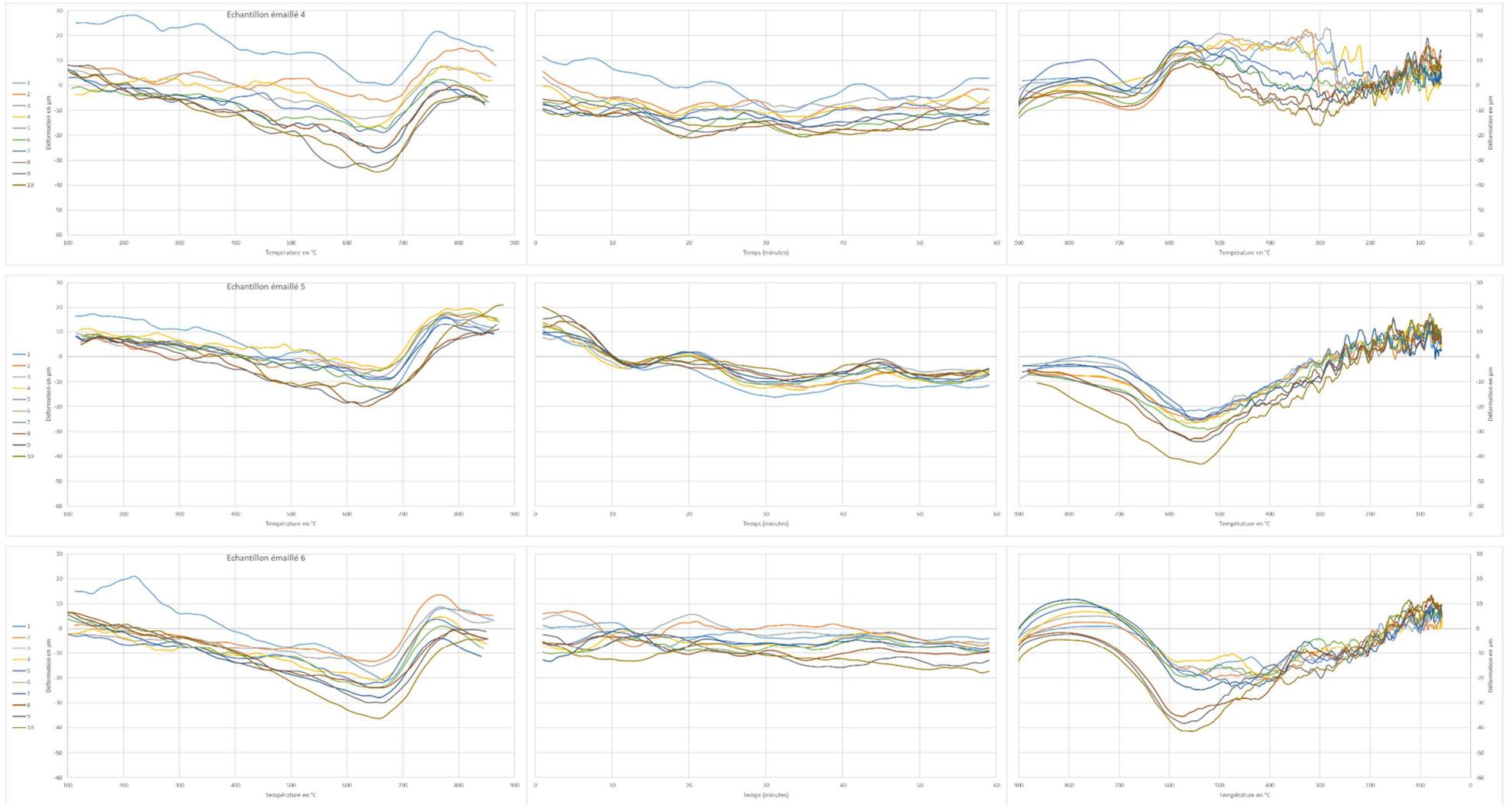
9 Annexes

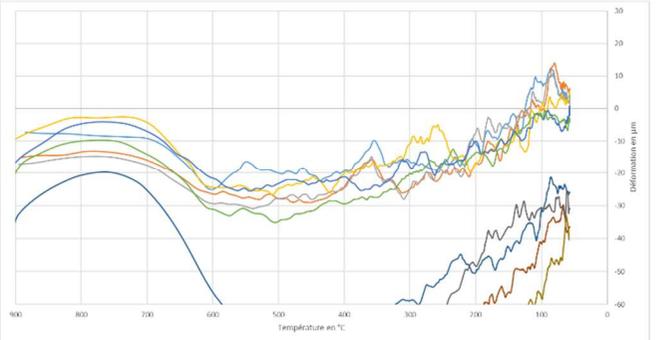
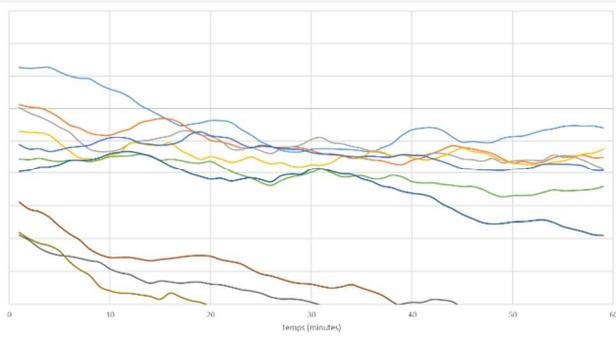
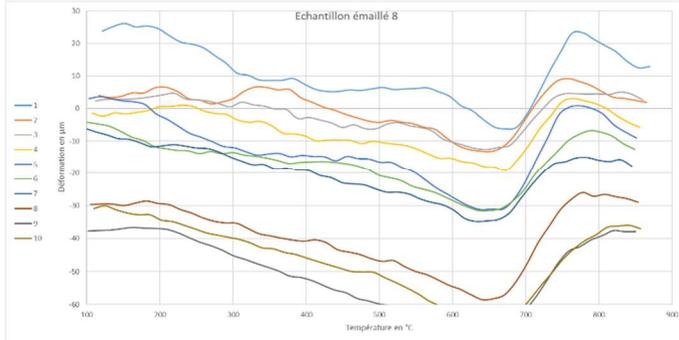
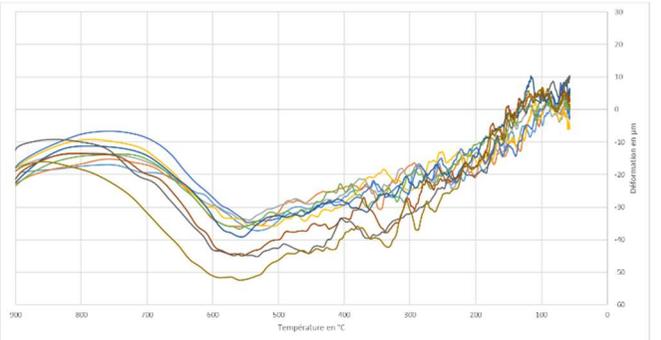
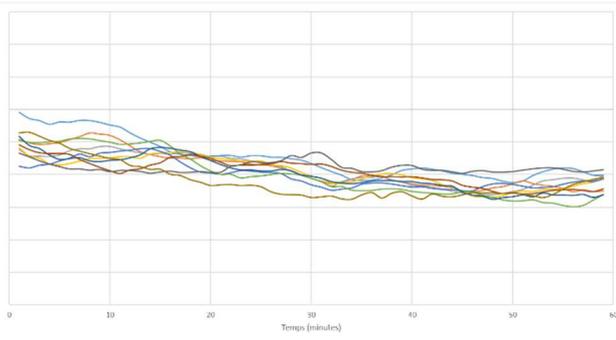
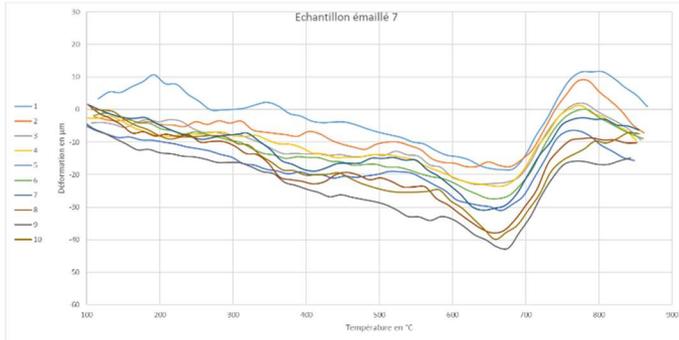
Annexe A – Mesure de la déformation (en μm) des échantillons témoins non émaillés pendant la phase de chauffe, de plateau à 900°C et pendant le refroidissement. Les phases chauffe et de refroidissement sont exprimés en fonction de la température (en °C), le plateau est exprimé en fonction de la durée (en minutes) Sur chaque graphique, chaque courbe représente la moyenne mobile sur 5 points de la mesure de la déformation lors d'un cycle. Ces courbes sont numérotées de 1 à 10 correspondant au numéro de cycle.



Annexe B : Mesure de la déformation (en μm) des échantillons émaillés pendant la phase de chauffe, de plateau à 900°C et pendant le refroidissement. Les phases chauffe et de refroidissement sont exprimés en fonction de la température (en °C), le plateau est exprimé en fonction de la durée (en minutes) Sur chaque graphique, chaque courbe représente la moyenne mobile sur 5 points de la mesure de la déformation lors d'un cycle. Ces courbes sont numérotées de 1 à 10 correspondant au numéro de cycle.







Annexe C – Mainjot, A. K., Najjar, A., Jakubowicz-Kohen, B. D., & Sadoun, M. J. (2015). Influence of thermal expansion mismatch on residual stress profile in veneering ceramic layered on zirconia: Measurement by hole-drilling. *Dental Materials*, 31(9), 1142–1149. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2015.06.017>

DENTAL MATERIALS 31 (2015) 1142–1149



Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

journal homepage: www.intl.elsevierhealth.com/journals/dema



Influence of thermal expansion mismatch on residual stress profile in veneering ceramic layered on zirconia: Measurement by hole-drilling

Am lie K. Mainjot^{a,b,*}, Achref Najjar^b, Boris D. Jakubowicz-Kohen^b, Micha l J. Sadoun^b

^a Dental Biomaterials Research Unit (d-BRU), Department of Fixed Prosthodontics, Institute of Dentistry, University of Li ge (ULg, CHU), 45 Quai G. Kurth, Li ge, 4020, Belgium

^b Unit e de Recherches Biomat riaux Innovants et Interfaces (URB2I-EA4462), Universit Paris Descartes, Sorbonne Paris Cit , Facult e de Chirurgie Dentaire, Paris, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 13 May 2014

Received in revised form

16 May 2015

Accepted 25 June 2015

Keywords:

Residual stress

Hole-drilling

Zirconia

Thermal expansion coefficient

Thermal expansion mismatch

Chipping

veneering ceramic

ABSTRACT

Objectives. Mismatch in thermal expansion coefficient between core and veneering ceramic ($\Delta\alpha = \alpha_{\text{core}} - \alpha_{\text{veneering}}$, ppm/ $^{\circ}\text{C}$) is reported as a crucial parameter influencing veneer fractures with Yttria-tetragonal-zirconia-polycrystal (Y-TZP) prostheses, which still constitutes a misunderstood problem. However, the common positive $\Delta\alpha$ concept remains empirical. The objective of this study is to investigate the $\Delta\alpha$ dependence of residual stress profiles in veneering ceramic layered on Y-TZP frameworks.

Methods. The stress profile was measured with the hole-drilling method in bilayered disc samples of 20 mm diameter with a 0.7 mm thick Y-TZP framework and a 1.5 mm thick veneer layer. 3 commercial and 4 experimental veneering ceramics ($n=3$ per group) were used to obtain different $\Delta\alpha$ varying from -1.3 ppm/ $^{\circ}\text{C}$ to $+3.2$ ppm/ $^{\circ}\text{C}$, which were determined by dilatometric analyses.

Results. Veneer fractures were observed in samples with $\Delta\alpha \geq +2.3$ or ≤ -0.3 ppm/ $^{\circ}\text{C}$. Residual stress profiles measured in other groups showed compressive stresses in the surface, these stresses decreasing with depth and then becoming more compressive again near the interface. Small $\Delta\alpha$ variations were shown to induce significant changes in residual stress profiles. Compressive stress near the framework was found to decrease inversely to $\Delta\alpha$.

Significance. Veneer CTE close to Y-TZP ($+0.2$ ppm/ $^{\circ}\text{C}$ $\Delta\alpha$) gave the most favorable stress profile. Yet, near the framework, $\Delta\alpha$ -induced residual stress varied inversely to predictions. This could be explained by the hypothesis of structural changes occurrence within the Y-TZP surface. Consequently, the optimum $\Delta\alpha$ value cannot be determined before understanding Y-TZP's particular behavior when veneered.

© 2015 Academy of Dental Materials. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

* Corresponding author at: Dental Biomaterials Research Unit (d-BRU), Department of Fixed Prosthodontics, Institute of Dentistry, University of Li ge (ULg, CHU), 45 Quai G. Kurth, Li ge, 4020, Belgium. Tel.: +32 4 270 31 31.

E-mail address: a.mainjot@chu.ulg.ac.be (A.K. Mainjot).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.dental.2015.06.017>

0109-5641/© 2015 Academy of Dental Materials. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Yttria-tetragonal-zirconia-polycrystal (Y-TZP) was introduced as a framework material for dental crowns and fixed partial dentures (FPDs) in the early 2000s. Because of its high strength and fracture toughness associated with favorable optical and biocompatibility properties, it was considered to be a good alternative to metal for fixed prostheses on teeth and implants. Nevertheless, if clinical studies on Y-TZP based restorations have reported low rates of framework fractures, they have highlighted a significant number of failures related to veneering ceramic cohesive fractures (chipping). Chipping constitutes the first cause of failure of those restorations and has been shown to be more frequent than with metal-based prostheses [1–3].

The chipping mechanism is complex and not well understood. Yet it is known that cracks form and propagate in the presence of tensile stress [4]. The tensile stress results from the application of an external load but also from the presence of residual stresses, which are “locked-in” stresses generated in a material or a component during the manufacturing process. In the case of dental prostheses, they develop within the veneer and the framework during the cooling and solidification period of the veneer firing process. Residual stresses mainly originate from the mismatch in the thermo-physical properties between both materials, as well as from the presence of temperature gradients within the bilayer during the cooling period, but they can also be attributed to solidification as phase transformation processes [5]. They persist within the material without the application of any external load, but will add to its effect [6]. They play a critical role in failures due to fracture, stress corrosion cracking, fatigue, wear and more [7]. Thus the knowledge of residual stress profile in the veneering ceramic as a function of depth constitutes a good predicting factor of fracture, residual compressive stress promoting resistance and residual tensile stress promoting crack initiation and propagation.

While mismatch in thermo-physical properties of materials greatly influences residual stress surprisingly, the development of veneering ceramics for zirconia was empirical. Indeed, the veneer properties were copied and pasted from the porcelain-fused-to-metal (PFM) concept: the CTE of the veneering ceramic was adapted to obtain a slight positive mismatch between core and veneer ($\Delta\alpha = \alpha_{\text{core}} - \alpha_{\text{veneering}}$, ppm/°C). This slight $\Delta\alpha$ is supposed to induce, during ceramic cooling from T_g to room temperature, residual compressive stress within the veneer and compensating residual tensile stresses within the framework [8–10]. For PFM systems, $\Delta\alpha$ around +1ppm/°C are commonly reported [11–13]. Consequently, the development of veneering ceramics for zirconia frameworks only consisted of CTE measurements and thermal shock testing [14]. The CTE values are adapted to obtain a positive $\Delta\alpha$, but they can vary significantly from one manufacturer to the other. In the literature, the positive $\Delta\alpha$ concept for zirconia-based structures is supported by in vitro studies on veneer-zirconia adhesion and crown fracture load [15–17]. However, other data on load at failure in biaxial flexure test of veneered zirconia discs showed better results with a $\Delta\alpha$ value of zero [18].

Recently, Belli et al. [19] reported, through a residual stress photoelastic assessment of crowns, that $\Delta\alpha$ is a major factor influencing the maximum stress development in the veneer in comparison with cooling rate. In their configuration, they showed a four- to five-fold stress magnitude escalation (from unknown nature: compressive or tensile) with a +1.1ppm/°C $\Delta\alpha$ increase.

The $\Delta\alpha$ dependence of residual stress profiles in veneering ceramic layered on zirconia has been studied through pure linear elastic mathematical models. Swain studied the independent influence of the cooling rate, thickness and thermal expansion coefficient on residual stress profiles within a simple bilayer model composed of glass ceramic, alumina or zirconia substrates [9]. He calculated that a +1ppm/°C $\Delta\alpha$ effect induces a linear switch from tensile to compressive stress, from the surface to the depth of the veneering ceramic, whatever the framework material or the thickness. Then he combined $\Delta\alpha$ with thermal gradients effect, for different veneer-framework thickness ratios, and he obtained non-linear stress profiles in the veneering ceramic with compressive stresses in the surface, these stresses decreasing with depth, sometimes becoming tensile depending on thicknesses, and then increasing again close to the framework. Bonfante et al. showed, using a 3D-molar crown finite element analysis, i.e. a more complex sample geometry with non uniform veneer thickness, slight tensile stress at the core-veneering interface with a +0.7 ppm/°C $\Delta\alpha$.

But the main drawback of elastic models is that they do not take into account important parameters influencing the residual stress profile as the viscoelastic phenomena occurring during the firing process, the variations of thermal gradients, the variations of material thermal properties such as CTE with temperature, as well as the impact of potential solidification or phase transformation processes. The residual stress problem is very complex and most of the time predictive capabilities are insufficient to give adequate knowledge of residual stresses [6]. Consequently, the ability to measure residual stress is critical to understanding failures and also to aiding in the development of predictive capabilities by verifying models [6].

Up to now, the independent influence of $\Delta\alpha$ on the residual stress profile in the veneering ceramic layered on zirconia has never been measured. In the last few years, a residual stress measurement method was introduced for dental applications to measure residual stress profiles in the veneering ceramic layered on metal or ceramic disc frameworks [20]. The hole-drilling method was chosen because of its flexibility and convenience of use, its demonstrated reliability in industrial applications, and the existence of a standardized test procedure [21]. This method is based on the removal of some stressed material and the measurement of the resulting deformations in the adjacent material [22]. The deformations are measured on the surface, typically using strain gages, from which the residual stresses can be calculated. Stresses are calculated from surface to depth, typically with 0.1 mm steps, and giving a stress profile within a 1.2 mm depth. The advantage of the disc configuration is the axial and simple sample geometry, which reduces the influence of a non-uniform design on residual stress development.

The hole-drilling method was already used to study the independent influence of cooling rate and veneer as

framework thickness on residual stress profile in the veneering ceramic layered on Y-TZP discs. Cooling rate and material thickness were shown to be key factors influencing residual stress. They act on temperature gradients occurring within the bilayer during the cooling period [5]. The mismatch in the thermo-physical properties between both materials is the complementary piece of the puzzle of residual stress development. Consequently, the objective of this study is to measure and to investigate the independent influence of $\Delta\alpha$ on residual stress profiles in veneering ceramic layered on Y-TZP discs using the hole-drilling method.

2. Materials and methods

2.1. Veneering ceramics

Seven veneering ceramics were tested: untainted basic powders of Vita VM7 (Vita Zahnfabrik, Bad S ckingen, Germany), Vita VM9 (the veneering ceramic currently marketed by Vita for Y-TZP), Vita VM13, and four experimental ceramics. The experimental ceramics were named VM8, VM10, VM11 and VM12 and were composed respectively of a 50% VM9 and 50% VM7, a 75% VM9 and 25% VM13, a 50% VM9 and 50% VM13, or a 25% VM9 and 75% VM13 in weight mix. These compositions were designed to obtain intermediary CTEs in comparison with the three commercialized ceramics. Powders were mixed with ethanol, centrifugated for 6 min at 800 rpm to promote homogeneity, and then dried.

2.2. Dilatometric analysis

The CTE at temperatures above and below T_g were measured for each veneering ceramic and for Vita In-Ceram YZ (Vita Zahnfabrik, Bad S ckingen, Germany), using a single pushrod dilatometer (Netzsch DIL 402C) at a heating rate of 2 K min^{-1} up to 650°C . For veneering ceramics, beam samples were manufactured using a rectangular mold into which powders were condensed and sintered. For zirconia, a rectangular sample was manufactured, sintered and submitted to a regeneration firing procedure at 1000°C . Two samples were tested for each material, CTE and T_g being calculated between 60 and 500°C .

2.3. Specimen preparation

Bilayered disc samples ($n = 21$) composed of each of the seven veneering ceramics sintered on a Y-TZP framework ($n = 3$ per group) were manufactured following standard dental laboratory procedures and manufacturer's recommendations. Y-TZP core discs were cut out of a pre-sintered Vita In-Ceram YZ blocks (Vita Zahnfabrik, Bad S ckingen, Germany), and densely sintered at 1530°C for 120 min with a heating rate of 10°C/min , and a heating time of 149 min (Zirconat furnace, Vita Zahnfabrik, Bad S ckingen, Germany). The sintered Y-TZP discs, 20 mm in diameter, were sequentially ground with 180-grit and 500-grit silicon carbide discs (Struers LabPol polishing machine, Copenhagen, Denmark) to a $0.70\text{ mm} \pm 0.02\text{ mm}$ thickness. The Y-TZP discs were exposed to a "regeneration firing" at 1000°C for 15 min, which is a final thermal treatment of the core to reverse any phase transitions in the zirconia due to

the grinding procedures. Three layers of ceramic were successively fired, starting with a wash layer. The firing procedures were performed in a Vita Vacumat 4000 Premium furnace (Vita Zahnfabrik, Bad S ckingen, Germany) according to the manufacturer's guidelines, as summarized in Table 1. Then, samples were sequentially ground with 180-grit and 500-grit silicon carbide discs to obtain a $1.50 \pm 0.02\text{ mm}$ thick veneer layer.

After final polishing, all specimens were exposed one by one to a last firing cycle. This last firing cycle restores the residual stress profile through the veneering ceramic thickness. All samples were placed in the same position at the center of the mesh-tray and of the furnace. They were tempered from 910°C to room temperature by opening the furnace door, as typically performed in dental laboratories, and removed from the mesh-tray at 200°C . Contrary to manufacturer's recommendations, the firing temperature was maintained six minutes instead of one minute in order to reach 910°C everywhere within the sample.

3. Hole-drilling method [20]

3.1. Strain gauge rosette installation

A specialized six-element Type C rosette (N2K-06-030RR-350/DP, Vishay, Malvern, PA, USA) was installed on the center of the veneering ceramic surface. To promote the strain gauge bond, the ceramic surface was prepared by etching with 10% hydrofluoric acid for 1 min and was then cleaned for 5 min in an ultrasonic bath containing 90% alcohol. The strain gauge rosette was installed with M-Bond 200 Adhesive (Vishay, Malvern, PA, USA), according to the manufacturer's instructions. The adhesive was allowed to cure overnight to ensure it was completely set. The installation was monitored using an optical microscope.

3.2. Electrical measurement chain

The strains expected from the strain gauges are very small and cannot be measured with sufficient accuracy using conventional industrial equipment. A specialized data acquisition system was therefore built where each strain gauge was connected in a Wheatstone bridge circuit with 3 control gauges (identical gauges attached to an undisturbed sample). All gauges and control rosettes were exposed to identical constant temperature conditions. Finally, the very low voltage measurements were performed with specific custom-built electronic equipment comprising a precision DC and AC current source 6221 (Keithley Instruments, Inc, Cleveland, Ohio, USA) and 3 Nanovoltmeters 2182A (Keithley Instruments, Inc, Cleveland, Ohio, USA). Filtered measurements were recorded on a computer using NI LabView software (National Instruments, Austin, Texas, USA).

3.3. Temperature control

The specimens were placed in an aluminum container. After sample centering in the drilling machine, the container was filled with silicon oil to enhance drilling lubrication, thermal conductivity and electrical insulation. In addition, the silicon

Table 1 – Veneering ceramic firing schedules.

	Starting T (°C)	Pre-drying time (min)	Heating rate (°C/min)	Heating (min)	Firing temperature (°C)	Holding time (min)	Vacuum holding time (min)
Wash firing (1st layer)	500	2	55	8.11	950	6	8.11
Dentin firing (2nd and 3rd layers)	500	6	55	7.27	910	6	7.27

oil bath was thermally controlled and maintained at 36 ± 0.1 °C with a Eurotherm 3208 system (Eurotherm Ltd, Worthing, UK) to avoid the effects of any ambient temperature variations. Temperature at the sample contact was recorded with a thermocouple connected to NI LabView data acquisition system.

3.4. Hole-drilling

An Isel CAD-CAM machine (CPM 3020, Houdan, France) was used for the drilling procedure. To increase strain sensitivity, the maximum allowable hole diameter for the strain gauge rosette type was made using a 2.5 mm diameter cylindrical bur (Asahi Diamond Industrial Europe SAS, Chartres, France). The bur rotation speed was 19,000 rpm. A hole was cut at the center of the rosette in steps of 0.1 ± 0.01 mm, as measured by a Digimatic indicator (Mitutoyo Corporation, Kawazaki, Japan). Hole diameter and concentricity were checked after the experiment with an optical microscope and motorized micrometer, Micro Control CV 78 (Newport, Irvine, CA, USA). The protocol of the hole-drilling method was designed to eliminate/minimize crack initiation through choice of drilling process, drill type and lubricant used. However, in the few cases where cracks had nevertheless occurred, abnormally large variations of the measured strains were induced. If these were confirmed by optical microscopy, the sample was eliminated.

3.5. Strain measurements and residual stress calculation

Strain measurements were taken continuously during each step of the drilling procedure and for 10 min afterward. This time allowed stabilization of any temperature fluctuations caused by the drilling process. The strain measurements were recorded in an Excel spreadsheet (Microsoft Corporation, Redmond, WA, USA). Mean values were evaluated for each strain gauge based on the final 200 values (1 Hz acquisition) registered for each step. The corresponding profiles of residual stress vs. depth from the specimen surface were then calculated according to ASTM Standard Test Method E837-08 using H-Drill software (Vishay, Malvern, PA, USA). For the rosette size used, the hole-drilling method can measure residual stresses to depths of up to 1.2 mm.

4. Results

Mean T_g and CTE values (with standard deviations) for each material as $\Delta\alpha$ values for each group of samples are presented in Table 2.

All samples veneered with VM7 ($\Delta\alpha = +3.2$ ppm/°C), VM8 ($\Delta\alpha = +2.3$ ppm/°C), VM12 ($\Delta\alpha = -0.3$ ppm/°C) or VM13

Table 2 – Mean T_g values (with standard deviations) for each veneering ceramic, CTE or α values (with standard deviations) for each material, and $\Delta\alpha$ ($\Delta\alpha = \alpha_{core} - \alpha_{veneer}$) values for each veneering ceramic group samples. Residual stress profile measurements were not performed for VM7, VM8, VM12 and VM13 groups as all samples showed veneering ceramic fractures after firing. *Experimental veneering ceramics.

Materials	Mean T_g (°C)	Mean CTE (ppm/°C)	$\Delta\alpha$ (ppm/°C)	Veneering ceramic fracture
VM7	570 ± 0	8.58 ± 0.02	+3.2	Yes
VM8*	566 ± 11	9.49 ± 0.01	+2.3	Yes
VM9	544 ± 1	10.41 ± 0.06	+1.3	No
VM10*	547 ± 2	10.83 ± 0.05	+0.9	No
VM11*	547 ± 3	11.51 ± 0.17	+0.2	No
VM12*	527 ± 3	12.01 ± 0.03	-0.3	Yes
VM13	525 ± 5	13.10 ± 0.02	-1.3	Yes
Y-TZP	–	11.74 ± 0.03	–	–

($\Delta\alpha = -1.3$ ppm/°C) systematically developed cohesive fractures in the veneering ceramic after the first or the second dentin firing (see Fig. 1). Therefore residual stress profile measurements were not performed for these groups.

Fig. 2 shows the mean residual stress profile (with standard deviations) as a function of depth for VM9 ($\Delta\alpha = +1.3$ ppm/°C), VM10 ($\Delta\alpha = +0.9$ ppm/°C) and VM11 ($\Delta\alpha = +0.2$ ppm/°C) samples respectively.



Fig. 1 – Fractured VM7 sample.

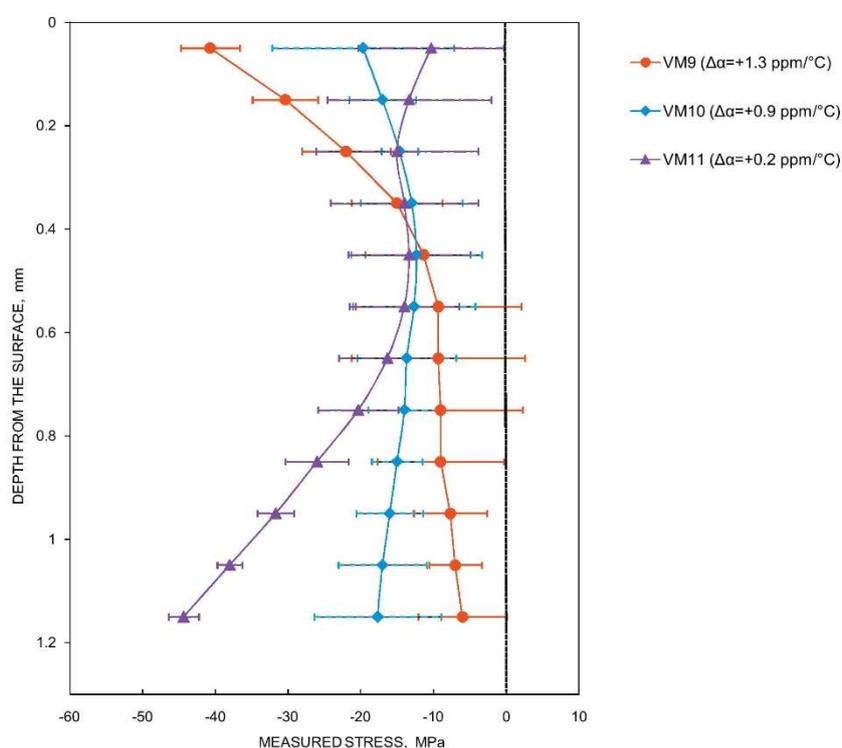


Fig. 2 – Mean residual stress profile (with standard deviations) as a function of depth for VM9 ($\Delta\alpha = +1.3$ ppm/°C), VM10 ($\Delta\alpha = +0.9$ ppm/°C) and VM11 ($\Delta\alpha = +0.2$ ppm/°C) samples respectively.

For a +1.3 ppm/°C $\Delta\alpha$, stresses in the veneering ceramic were found to be compressive within the surface (–41 MPa), decreasing rapidly with depth till 0.6 mm from the surface, and then decreasing more slowly, reaching –6 MPa near the framework. For a +0.9 ppm/°C $\Delta\alpha$, the in-surface compressive stresses were lower (–20 MPa), slightly decreasing towards the veneer/framework interface down to a depth of 0.5 mm (–13 MPa) and, beyond this point, slightly increasing again up to –18 MPa near the interface. For a +0.2 ppm/°C $\Delta\alpha$, slight compressive stresses (–10 MPa) were measured within the surface, these stresses being found to increase with depth (–43 MPa near the framework).

The magnitude of surface compressive stresses was found to vary with $\Delta\alpha$, while the magnitude of compressive stresses near the framework was found to vary inversely.

5. Discussion

Residual stress development is a complex and multifactorial phenomenon, which is difficult to predict and to mimic. Consequently, the ability to measure residual stress is critical to

understanding failures and also to aiding in developing predictive capabilities by verifying models [6]. The residual stress measurement with the hole-drilling method allowed the study of the independent influence of $\Delta\alpha$ on residual stress profiles in ceramic layered on Y-TZP, using a simple and uniform sample design. Results confirmed the important impact of $\Delta\alpha$ on veneer mechanical behavior. Sample fractures were observed with negative $\Delta\alpha$, which support the positive $\Delta\alpha$ concept, and with high $\Delta\alpha$ (+2.3 ppm/°C and more) while favorable residual stress profiles were previously measured in veneered metal disc samples with a +2.3 ppm/°C $\Delta\alpha$ [10]. Actually, residual stress profiles in veneering ceramic layered on Y-TZP were shown to be highly sensitive to small $\Delta\alpha$ variations. This conclusion is supported by Belli et al. who showed a four- to five-fold stress magnitude escalation near the interface with a $\Delta\alpha$ increase from +0.3 ppm/°C to +1.4 ppm/°C. They also concluded, with this photoelastic assessment of residual stresses in veneered zirconia crowns, that the thermal mismatch variations have a major role on maximum stress development in the veneer in comparison with cooling rate modifications [19]. Yet, in the present study, the maximum stress variations induced by similar $\Delta\alpha$ changes are in the same range (a couple

of MPa decades) as maximum stress variations induced by cooling rate or veneer-framework thickness variations previously measured with the same method [10,23,24].

The in-depth analysis of residual stress profiles in the veneer layer requires the decomposition of this profile into two parts: the surface stresses and the stresses near the framework. The profiles measured for VM9, VM10 and VM11 can be compared with the results of the pure linear elastic mathematical model of Swain, which is based on the work of Timoshenko and Hsueh et al. [25]. In this study about the independent influence of thermal expansion coefficient on residual stress profiles within a simple bilayer model composed of glass ceramic, alumina or zirconia substrates [9], he calculated that a $+1 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ $\Delta\alpha$ effect induces a linear switch from tensile to compressive stress, from the surface to the depth of the veneering ceramic, whatever the framework material or the thickness. Then he combined $\Delta\alpha$ with thermal gradient effects, for different veneer-framework thickness ratios, and he obtained non-linear stress profiles in the veneering ceramic with compressive stresses in the surface, these stresses decreasing with depth, sometimes becoming tensile depending on thicknesses, and then increasing again close to the framework: this curve design was observed in the present study. The presence of surface compressive stresses is explained by the tempering effect. Indeed, as the veneering ceramic cools from the surface to the center, thermal gradients induce non-uniform solidification, thereby causing contraction mismatch within the ceramic [26]. The resulting residual stresses are compressive in the surface and tensile in the interior, as also occurs during the industrial manufacture of tempered glass. The size and distribution of the stresses generated by thermal gradients depends on material conductivity, thickness, and cooling rate at temperatures above the glass transition temperature T_g . Tensile stresses are not observed because when the interior of the veneer solidifies and the framework cools, the positive $\Delta\alpha$ develops in-depth compressive stresses within the ceramic near the framework, while compensating tensile stresses develop within the framework. This is illustrated by the re-emerging compressive stresses in the second part of the registered stress profiles, which are supposed to vary with thermal mismatch [9,27]. Yet if the present results follow the general tendency of the profile calculated by Swain, the main issue is that the magnitude of compressive stresses near the framework was found to vary inversely to $\Delta\alpha$ and then to linear elastic mathematical model predictions. The other factors which could explain these observed variations of residual stress profiles include sample geometry, variations of temperature gradients, variations of material properties with temperature, viscoelastic phenomena as well as solidification and phase transformation processes [5] [27]. In the present case, sample geometry and temperature gradients were identical for all samples. Regarding variations in thermal properties, T_g measurements of the veneering ceramics were shown to be similar for the different groups (Table 2). One hypothesis can be related to phase transformation processes. Indeed, previous work has already studied the influence of cooling rate and material thickness on residual stress profiles in the veneering ceramic with the same method [10,23,24,28]. In these studies, some zirconia samples veneered

with Vita VM9 exhibited tensile stresses close to the framework, while compressive stresses were expected, as observed with metal and alumina-based samples. The presence of these in-depth tensile stresses was found to vary with the veneer-framework thickness ratio and with the cooling rate [10,23,24]. The obtained residual stress profiles were explained by the hypothesis of structural changes occurring in the Y-TZP surface in contact with the veneering ceramic during the firing process. Those changes were supposed to induce a Y-TZP volume increase, which promotes tensile stress development in the veneer. Actually, some alterations were highlighted with Focused Ion Beam nanotomography at the veneer-zirconia interface in a sample exhibiting tensile stress, but their origin and their nature were unknown [29]. Recent studies support the occurrence of diffusion processes between veneer and Y-TZP [29–33], while others describe a tetragonal to monoclinic (t-m) transformation taking place at the interface due to the veneering process [34–36]. The current findings suggest that $\Delta\alpha$ -generated transient stress could promote Y-TZP structural changes, these changes reducing the presence of residual compressive stress in the veneer near the framework. This hypothesis was recently corroborated by Hallmann et al. who studied the effect of $\Delta\alpha$ on phase transformation at the interface by Raman spectroscopy and reported that the observed t-m transformation is related to residual stress buildup [36]. Results of the present study support the development of veneering ceramics with a CTE inferior but close to the Y-TZP CTE ($+0.2 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ $\Delta\alpha$). They are confirmed by Belli et al. who tested zirconia-based crown resistance to cyclic fatigue and recommended a $+0.3 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ $\Delta\alpha$ [37], by Aboushelib et al. who performed disc biaxial flexure tests and showed that nul $\Delta\alpha$ promotes failure resistance, and also by Hallman et al. who recommended veneer ceramic with a coefficient of thermal expansion closely matching that of zirconia to suppress the t-m phase transformation at the veneer-zirconia interface and improve the mechanical properties [36].

6. Conclusions

The present results show that properties of veneers developed for Y-TZP frameworks can no longer be copied and pasted from porcelain-fused-to-metal (PFM) systems and that manufacturers should focus on less empirical CTE determination. As already pointed out in 1996 by DeHoff et al., the nature of stress development is complex and the long accepted notion that compressive stress develops in the veneer when thermal mismatch is positive is an over-simplification that ignores the important roles that geometry, thermal history and in particular material properties play in stress development [27]. Time is needed to understand Y-TZP, its complex properties and particular behavior in comparison with metal and other ceramic materials. Within the limitations of the present study, a veneer CTE inferior but close to Y-TZP ($+0.2 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ $\Delta\alpha$) can increase chipping resistance. However, the optimum $\Delta\alpha$ value cannot be determined before understanding the phenomenon's occurring at the veneer-zirconia interface, which could explain that $\Delta\alpha$ -induced residual stress varied inversely to predictions.

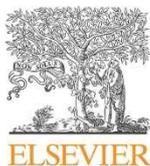
REFERENCES

- [1] Heintze SD, Rousson V. Survival of zirconia- and metal-supported fixed dental prostheses: a systematic review. *Int J Prosthodont* 2010;23(November–December (6)):493–502.
- [2] Pelaez J, Cogolludo PG, Serrano B, Serrano JF, Suarez MJ. A four-year prospective clinical evaluation of zirconia and metal-ceramic posterior fixed dental prostheses. *Int J Prosthodont* 2012;25(September–October (5)):451–8.
- [3] Vigolo P, Mutinelli S. Evaluation of zirconium-oxide-based ceramic single-unit posterior fixed dental prostheses (FDPs) generated with two CAD/CAM systems compared to porcelain-fused-to-metal single-unit posterior FDPs: a 5-year clinical prospective study. *J Prosthodont* 2012;21(June (4)):265–9.
- [4] Anusavice KJ, Kakar K, Ferree N. Which mechanical and physical testing methods are relevant for predicting the clinical performance of ceramic-based dental prostheses? *Clin Oral Implants Res* 2007;18(June (Suppl. 3)):218–31.
- [5] Wenzelburger M, Lopez D, Gadow R. Methods and application of residual stress analysis on thermally sprayed coatings and layer composites. *Surf Coat Technol* 2006;201(October (5)):1995–2001.
- [6] Prime MB. Residual stress measurement by successive extension of a slot: the crack compliance method. *Appl Mech Rev* 1999;52(2):75–96.
- [7] Prime MB. Measuring residual stress and the resulting stress intensity factor in compact tension specimens. *Fatigue Fract Eng Mater Struct* 1999;22(3):195–204.
- [8] Zarone F, Russo S, Sorrentino R. From porcelain-fused-to-metal to zirconia: clinical and experimental considerations. *Dent Mater* 2011;27(January (1)):83–96.
- [9] Swain MV. Unstable cracking (chipping) of veneering porcelain on all-ceramic dental crowns and fixed partial dentures. *Acta Biomater* 2009;5(June (5)):1668–77.
- [10] Mainjot AK, Schajer GS, Vanheusden AJ, Sadoun MJ. Influence of cooling rate on residual stress profile in veneering ceramic: measurement by hole-drilling. *Dent Mater* 2011;27(September (9)):906–14.
- [11] Coffey JP, Anusavice KJ, DeHoff PH, Lee RB, Hojjatie B. Influence of contraction mismatch and cooling rate on flexural failure of PFM systems. *J Dent Res* 1988;67(January (1)):61–5.
- [12] Shell JS, Nielsen JP. Study of the bond between gold alloys and porcelain. *J Dent Res* 1962;41(November–December):1424–37.
- [13] DeHoff PH, Anusavice KJ. Viscoelastic stress analysis of thermally compatible and incompatible metal-ceramic systems. *Dent Mater* 1998;14(July (4)):237–45.
- [14] Denry I, Kelly JR. State of the art of zirconia for dental applications. *Dent Mater* 2008;24(March (3)):299–307.
- [15] Gostemeyer G, Jendras M, Borchers L, Bach FW, Stiesch M, Kohorst P, et al. Effect of thermal expansion mismatch on the Y-TZP/veneer interfacial adhesion determined by strain energy release rate Influence of cooling rate on zirconia/veneer interfacial adhesion. *J Prosthodont Res* 2011;6(November–December (12)):4532–8.
- [16] Fischer J, Stawarczyk B, Tomic M, Strub JR, Hammerle CH. Effect of thermal misfit between different veneering ceramics and zirconia frameworks on in vitro fracture load of single crowns. *Dent Mater J* 2007;26(November (6)):766–72.
- [17] Fischer J, Stawarczyk B, Trottmann A, Hammerle CH. Impact of thermal misfit on shear strength of veneering ceramic/zirconia composites. *Dent Mater* 2009;25(April (4)):419–23.
- [18] Aboushelib MN, Feilzer AJ, de Jager N, Kleverlaan CJ. Prestresses in bilayered all-ceramic restorations. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater* 2008;87(October (1)):139–45.
- [19] Belli R, Monteiro Jr S, Baratieri LN, Katte H, Petschelt A, Lohbauer U. A photoelastic assessment of residual stresses in zirconia-veneer crowns. *J Dent Res* 2012;91(March (3)):316–20.
- [20] Mainjot AK, Schajer GS, Vanheusden AJ, Sadoun MJ. Residual stress measurement in veneering ceramic by hole-drilling. *Dent Mater* 2011;27(May (5)):439–44.
- [21] ASTM. Determining residual stresses by the hole-drilling strain-gage method. *Standard Test Method E837-08* West Conshohocken, PA, USA: American Society for Testing and Materials; 2008.
- [22] Schajer GS, Prime MB. Use of inverse solutions for residual stress measurements. *J Eng Mater Technol Trans ASME* 2006;128(3):375–82.
- [23] Mainjot AK, Schajer GS, Vanheusden AJ, Sadoun MJ. Influence of zirconia framework thickness on residual stress profile in veneering ceramic: measurement by hole-drilling. *Dent Mater* 2012;28(April (4)):378–84.
- [24] Mainjot AK, Schajer GS, Vanheusden AJ, Sadoun MJ. Influence of veneer thickness on residual stress profile in veneering ceramic: measurement by hole-drilling. *Dent Mater* 2012;28(February (2)):160–7.
- [25] Hsueh CH, Thompson GA, Jadaan OM, Wereszczak AA, Becher PF. Analyses of layer-thickness effects in bilayered dental ceramics subjected to thermal stresses and ring-on-ring tests. *Dent Mater* 2008;24(January (1)):9–17.
- [26] Gostemeyer G, Jendras M, Dittmer MP, Bach FW, Stiesch M, Kohorst P. Influence of cooling rate on zirconia/veneer interfacial adhesion. *Acta Biomater* 2010;6(December (12)):4532–8.
- [27] DeHoff PH, Anusavice KJ, Vontivillu SB. Analysis of tempering stresses in metal-ceramic disks. *J Dent Res* 1996;75(February (2)):743–51.
- [28] Fukushima KA, Sadoun MJ, Cesar PF, Mainjot AK. Residual stress profiles in veneering ceramic on Y-TZP, alumina and ZTA frameworks: measurement by hole-drilling. *Dent Mater* 2014;30(February (2)):105–11.
- [29] Mainjot AK, Douillard T, Gremillard L, Sadoun MJ, Chevalier J. 3D-characterization of the veneer-zirconia interface using FIB nano-tomography. *Dent Mater* 2013;29(February (2)):157–65.
- [30] Jakubowicz-Kohen BD, Sadoun MJ, Douillard T, Mainjot AK. Influence of firing time and framework thickness on veneered Y-TZP discs curvature. *Dent Mater* 2014;30(February (2)):242–8.
- [31] Durand JC, Jacquot B, Salehi H, Fages M, Margerit J, Cuisinier FJ. Confocal Raman microscopic analysis of the zirconia/feldspathic ceramic interface. *Dent Mater* 2012;28(June (6)):661–71.
- [32] Durand JC, Jacquot B, Salehi H, Margerit J, Cuisinier FJ. Confocal Raman microscopy and SEM/EDS investigations of the interface between the zirconia core and veneering ceramic: the influence of a liner and regeneration firing. *J Mater Sci Mater Med* 2012;23(June (6)):1343–53.
- [33] Ramos CM, Cesar PF, Lia Mondelli RF, Tabata AS, de Souza Santos J, Sanches Borges AF. Bond strength and Raman analysis of the zirconia-feldspathic porcelain interface. *J Prosthet Dent* 2014;112(October (4)):886–94.
- [34] Tholey MJ, Berthold C, Swain MV, Thiel N. XRD2 micro-diffraction analysis of the interface between Y-TZP

- and veneering porcelain: role of application methods. *Dent Mater* 2010;26(June (6)):545–52.
- [35] Tholey MJ, Swain MV, Thiel N. SEM observations of porcelain Y-TZP interface. *Dent Mater* 2009;25(July (7)):857–62.
- [36] Hallmann L, Ulmer P, Wille S, Kern M. Effect of differences in coefficient of thermal expansion of veneer and Y-TZP ceramics on interface phase transformation. *J Prosthet Dent* 2014;112(September (3)):591–9.
- [37] Belli R, Frankenberger R, Appelt A, Schmitt J, Baratieri LN, Greil P, et al. Thermal-induced residual stresses affect the lifetime of zirconia-veneer crowns. *Dent Mater* 2013; 29(February (2)):181–90.

Annexe D – Jakubowicz-Kohen, B. D., Sadoun, M. J., Douillard, T., & Mainjot, A. K. (2014). Influence of firing time and framework thickness on veneered Y-TZP discs curvature. Dental Materials, 30(2), 242–248. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2013.11.009>

DENTAL MATERIALS 30 (2014) 242–248



ELSEVIER

Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

journal homepage: www.intl.elsevierhealth.com/journals/dema



Influence of firing time and framework thickness on veneered Y-TZP discs curvature

 CrossMark

Boris D. Jakubowicz-Kohen^{a,*}, Micha l J. Sadoun^a, Thierry Douillard^b, Am lie K. Mainjot^{a,c}

^a Unit e de Recherches Biomat riaux Innovants et Interfaces (URB2I-EA1462), Universit e Paris Descartes, Sorbonne Paris Cit e, Facult e de Chirurgie Dentaire, Paris, France
^b INSA-LYON, UMR CNRS 5510 MATEIS, 20 Avenue Albert Einstein, 69621 Villeurbanne Cedex, France
^c Department of Fixed Prosthodontics, Institute of Dentistry, University of Li ge Hospital (ULg CHU LIMARC), 45 Quai G. Kurth, Li ge, 4020, Belgium

ARTICLE INFO

Article history:
Received 30 July 2013
Received in revised form
22 November 2013
Accepted 25 November 2013

Keywords:
Zirconia
Veneering ceramic
Residual stress
Profilometry
Thickness
Firing time

ABSTRACT

Objectives. The objective of the present work was to study the curvature of very thinly, veneered Y-TZP discs of different framework thicknesses submitted to different firing times.
Methods. Fifteen 20-mm-wide Y-TZP discs were produced in three different thicknesses: 0.75, 1, 1.5 mm. One disc from each group was left unveneered while the others were layered with a 0.1 mm veneering ceramic layer. All discs underwent five firing cycles for a total cumulative firing time of 30 min, 1, 2, 5 and 10 h at 900 °C. The curvature profile was measured using a profilometer after the veneering process and after each firing cycle respectively. A fitted curve was then used to estimate the, curvature radius. The coefficient of thermal expansion (CTE) measurements were taken on veneering, ceramic and Y-TZP beam samples that underwent the same firing schedule. Those data were used to calculate the curvature generated by CTE variations over firing time.
Results. All bilayered samples exhibited a curvature that increased over firing time inversely to framework thickness. However non-veneered samples did not exhibit any curvature modification.
Significance. The results of the present study reveal that even a very thin veneer layer (0.1 mm) can induce a significant curvature of Y-TZP discs. The dilatometric results showed that Tg and CTE, variations are not sufficient to explain this curvature. A chemical-induced zirconia volume, augmentation located at the framework sub-surface near the interface could explain the sample, curvature and its increase with firing time.

© 2013 Academy of Dental Materials. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

About 10 years ago, Yttria-tetragonal-zirconia-polycrystal (Y-TZP) was introduced to replace metal as a framework material,

giving better aesthetics and biocompatibility for dental crowns and fixed partial dentures (FPDs).

The Y-TZP phase transformation potential gives it a high strength and fracture toughness. Those mechanical properties compare well with those obtained for other ceramic

* Corresponding author. Tel.: +33 686136917.
E-mail address: bjak@wanadoo.fr (B.D. Jakubowicz-Kohen).
0109-5641/\$ – see front matter © 2013 Academy of Dental Materials. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.dental.2013.11.009>

framework materials, such as glass ceramics containing leucite or lithium disilicate crystals, or glass-infiltrated ceramics containing spinel, alumina or alumina/zirconia.

However, the clinical reports for Y-TZP based crowns and FPDs reveal a higher short-term failure rate when compared to the classic porcelain-fused-to-metal (PFM) restorations, and cohesive fracture of the veneering layer (“chipping”) is reported as the first complication [1–5]. Reasons underlying these fractures are complex and remain unidentified.

Originally veneering ceramics for zirconia-based restorations were engineered with the PFM concept in mind. The veneering ceramics were adapted to zirconia frameworks performing Coefficient of Linear Thermal Expansion (CTE) measurements and thermal shock testing [6]. The CTE mismatch between the bulk materials was designed to mimic that of the ceramo-metal CTE. The CTE of veneering ceramics was modified with the goal of achieving a lower value than that of the zirconia. Based on the principle that compressive stress improves the mechanical behavior of the veneering ceramic, this approach was intended to develop residual compressive stress within the veneer during the cooling process [7,8]. Certain manufacturers proposed a slow cooling procedure to reduce fracturing in the veneer. Residual stress profiles were measured in veneering ceramic layered either from metal- or zirconia-disk frameworks [9–12]. On the one hand, this experiment demonstrates the positive effect of tempering and the benefits of CTE mismatch on stress in the veneering ceramic layered on metal frameworks. On the other hand, this procedure has proven that zirconia-based samples behave differently than metal-based samples, which may be problematic. As expected metal-based samples exhibited exclusively compressive stress, either in the surface or in the depth of the veneer layer. However zirconia-based samples often exhibited tensile stress in the interior of the veneering ceramic layer in contact with the framework. The presence of interior tensile stress was related to the slow cooling rate and to high veneer/framework thickness ratio. It was hypothesized that the t–m phase transformation following the veneer firing process caused a volume increase of zirconia grains at the interface, which may explain these findings [10–12]. The possible occurrence of a t–m transformation of zirconia during the veneering process was detected by SEM and X-Ray Diffraction (XRD) [13,14]. Meanwhile a confocal Raman microscopic analysis of the interface did not reveal the presence of monoclinic phase [15,16] but rather highlighted a 2 μm -deep silicon–zirconium inter-diffusion zone. Recently, a FIB nanotomography study showed sub-surface structural changes in the zirconia layer. This undefined alteration located in the first micrometer of the zirconia surface could be the consequence of a diffusion phenomenon, as this behavior was observed in a sample that was cooled very slowly from 900 °C to room temperature with a 2 °C/min cooling rate [17]. In fact, very slow cooling may intensify those changes, as a high temperature and time increase the diffusion process [17].

The objective of the present work was to study the influence of firing time and framework thickness on the curvature of Y-TZP discs layered with a very thin veneer layer (0.1 mm). This veneer thickness was intended to reduce the impact of residual stress development within the veneer layer on zirconia framework. Dilatometric analyses were also performed in

order to compute the influence of Tg and CTE variations during firing processes. The research hypothesis was that if a curvature of the samples occurs, it can only be related to a volume increase in the zirconia framework sub-surface. Additionally, a variation of curvature with firing time could suggest the occurrence of diffusion phenomena. In the present study, SEM imaging was added to observe the veneer–zirconia interface.

2. Materials and methods

2.1. Specimen preparation

Discs samples composed of veneering ceramic sintered on Y-TZP (VITA In-Ceram YZ, VITA Zahnfabrik, Bad S ckingen, Germany) frameworks were manufactured following standard dental laboratory procedures and manufacturer's recommendations. Pre-sintered Y-TZP discs suitable for CAD/CAM machines were cut into a 20 mm diameter cylinder. This cylinder was then sliced into discs with a diamond wheel mounted on an IsoMet saw (Buehler Ltd., Lake Bluff, IL, USA). These discs were sequentially ground with 500-grit and 800-grit silicon carbide discs either to a 0.9 mm ($n = 7$), a 1.29 mm ($n = 5$), or a 1.93 mm ($n = 5$) \pm 0.02 mm thickness (Struers LabPol polishing machine, Copenhagen, Denmark). The discs were sintered in the VITA ZYRCOMAT furnace at 1530 °C for 120 min. Three different disc thicknesses were obtained: 0.75 mm ($n = 7$), 1 mm ($n = 5$) and 1.5 mm ($n = 5$). One sample per group was left unveneered and served as a control.

A thick (approximately 1 mm) veneering ceramic layer (VITA VM9 Base Dentin Shade 3M2) mixed with VITA VM Modeling Liquid was fired at 910 °C on the framework of the other samples (VITA VACUMAT 4000 Premium Furnace). The thickness of this veneer layer was then reduced to 0.1 mm using a wet grinder with a 500 μm and then an 800 μm grinding paper.

To study the influence of the firing time on the curvature of the discs, the four test samples of each group went through five additional firing cycles at 900 °C so as to obtain a cumulative firing time for each sample, of respectively 30 min, 1, 2, 5 and 10 h (long firing time at 900 °C protocol, LF). The curvature of the different samples was measured after each firing cycle. The two remaining 0.75 mm veneered samples underwent five short firing cycles (6 min each) (short firing time at 900 °C protocol, SF). Those samples were used as a control to isolate the temperature variation effect from the firing time effect.

2.2. Curvature measurement

The curvature of the sample was measured on the zirconia inner surface along two perpendicular diameters using a profilometer composed of a motorized sample holder (for x-axis with a 10 μm step) and a column stand with a linear encoder (Solartron LE25S for the z-axis with a 0.05 μm resolution).

The vertical position (z) of the sensor was registered using labview (National Instrument, Austin, TX, USA) forwards and backwards along both axes, and the mean was calculated (Fig. 1) using excel (Microsoft Corp., Redmond, WA, USA).

The curvature measurements performed before the five additional firing cycles served as the reference value. These references values were subtracted from each test

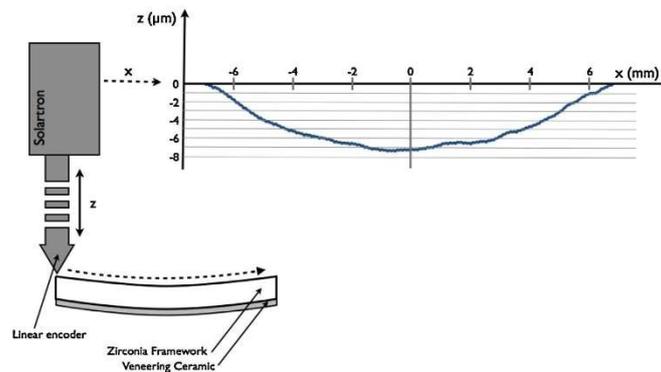


Fig. 1 – Schematic illustration of the measurement device.

measurement. Resulting curves were then fitted with a curve (Abscissa software, R diger Br hl, Germany) using formula (1).

$$y = a \cdot x^2 + b \quad (1)$$

From this fit, the radius of curvature is calculated using the formula (2).

$$R = \frac{1}{2} \times \left(b - \frac{1}{a} \right) \quad (2)$$

The calculated radius was positive if the curve concavity was facing down (i.e. on the veneering side) and negative if the curve concavity was facing up (i.e. on the zirconia side).

2.3. Dilatometric analysis

A VM9 beam sample was manufactured using a rectangular mold into which powders were condensed and sintered. For Vita In-Ceram YZ, a rectangular sample was manufactured, sintered and submitted to a regeneration firing procedure at 1000 °C.

The CTE at temperatures above and below T_g for VM9 (T_g ~ 600 °C, T_s ~ 670 °C, according to the manufacturer) and zirconia were measured during cooling using a single pushrod dilatometer (Netzsch DIL 402C, Selb, Germany) after a heating it to 2 °K min⁻¹ up to 700 °C.

The same firing protocols than bilayered samples were applied to the VM9 beam and the Y-TZP beam, measurements being taken after each cycle respectively.

The CTE and T_g measurement data were used to estimate their impact on disc curvature using the formula (3) [18,19]

$$\frac{1}{R} = \frac{6E'_z E'_c t_z t_c (t_z + t_c) (\alpha_c - \alpha_z) \Delta T}{E_z^2 t_z^4 + E_c^2 t_c^4 + 2E'_z E'_c t_z t_c (2t_z^2 + 2t_c^2 + 3t_z t_c)} \quad (3)$$

where, E' = E/(1 - ν) is the biaxial modulus with E and ν being Young's modulus and Poisson's ratio, respectively. (YZr (E = 209.3 GPa; ν = 0.32); VM9 (E = 66.5 GPa; ν = 0.21)) [20], t is the thickness of the layer (z for zirconia, c for veneering ceramic),

α is the Coefficient of Thermal Expansion (CTE) of the material (z for zirconia, c for cosmetic ceramic), ΔT = T_gc - T_a with T_gc being the Glass transition temperature of the cosmetic ceramic and T_a the ambient temperature.

2.4. SEM analysis

Two 0.75-mm-thick framework samples, one 10-h fired sample (aged sample, AS) and a sample not submitted to additional firings (normal sample, NS), were embedded in epoxy resin and sectioned in the middle with a water-cooled diamond saw (600 μm thick, Struers, Germany). The cross-section of the samples was sequentially ground with 40-, 20-, 10 μm diamond discs and polished with 7-, 3-, and 1 μm diamond pastes, in order to expose the interface between the veneering ceramic and the zirconia framework. A final polishing was performed with colloidal silica on a VibroMet (Buehler, Lake Bluff, IL, US). Such a technique is often used to remove minor deformation remaining after mechanical preparation. Each sample was observed with a Scanning Electron Microscope (SEM) (Supra 55VP; Carl Zeiss Microscopy GmbH, Oberkochen, Germany). This instrument is equipped with a thermal field emission gun providing a combination of high brightness and high resolution. Another feature of this microscope is its ability to image samples at low accelerating voltage, allowing observation of nonconductive samples without the usual requirement of a metalized surface coating. SEM imaging was done in a high vacuum with a standard Everhart-Thornley secondary electron detector and with an accelerating voltage of 1 or 10 kV, without any coating.

3. Results

Fig. 2 shows the mean variation of curvature, with standard deviations, versus heating time, for each group of framework thickness. The curvature was shown to increase with firing time and to decrease with framework thickness. The three control samples (without the veneering layer) did not show any significant variation of the curvature with heating time.

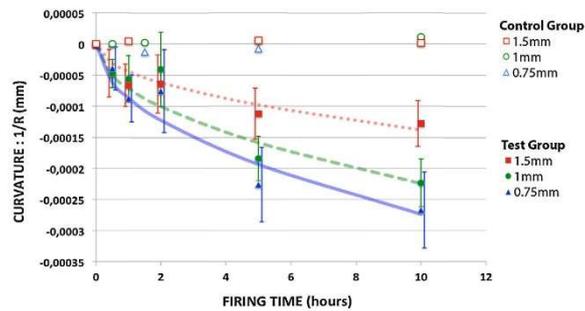


Fig. 2 – Measured curvatures as a function of firing time, for each zirconia framework, thickness respectively. Control samples are non-veneered samples.

Table 1 – T_g and CTE measurements for VM9 and Y-TZP respectively, in function of the firing time at 900 °C.

	Control	30 min	5 h	10 h
VM9 T _g (°C)	532	561	541	549
VM9 CTE (ppm)	10.2	10.5	9.7	9
Y-TZP CTE (ppm)	11.7	11.6	11.7	11.7

Table 1 shows VM9 and Y-TZP CTE and T_g measurements variations over firing time.

Fig. 3 compares the registered curvature, with standard deviations, to the calculated curvature induced by CTE and T_g variations over firing time, for 0.75 mm thick-framework samples. The calculated curvature was more than 10 times lower than the registered curvature.

Fig. 4 compares the mean curvature registered for LF and SF protocols, for 0.75 mm thick-framework samples. The curvature registered for SF protocol was significantly lower than for LF protocol, and the maximum value did not exceed the value registered after the first firing cycle of LF protocol.

SEM observations (Figs. 5 and 6) did not reveal any major variations between the aged sample [7] and the normal sample [19]. However, in AS, in-surface Y-TZP appeared slightly altered, particularly some rifts were observed within grains boundaries.

4. Discussion

Profilometry was shown to be a reliable and accurate method to study the influence of firing time and framework thickness on the curvature of Y-TZP discs layered with a very thin veneer layer (0.1 mm). The curvature measurement method was already used by Isgro et al. [21] to highlight the influence of thermal mismatch and multiple firing cycles on the distortion of 1-mm-thick lithium disilicate discs veneered with a 1-mm-thick layer. He showed that the curvature increased with the CTE mismatch, due to the residual stress development within the bilayer and the visco-elastic behavior of the veneering ceramic. He also observed that the curvature increased with firing cycles, explaining this phenomenon by CTE variations, and then mismatch, with firing cycles. No curvature variation was measured with non-veneered lithium disilicate, as in the present study with zirconia discs, meaning that only the veneering process increases the curvature. However the observed curvatures cannot be explained by the stress development between T_g and ambient temperature during the veneering cooling process because the veneer-framework thickness (0.1 mm versus 0.75, 1 or 1.5 mm) and the elastic modulus ratio (66.5 GPa versus 209.3 GPa) are very low. Moreover it can neither be explained by CTE nor T_g variations

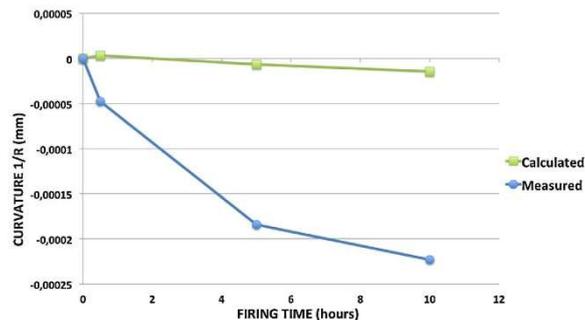


Fig. 3 – Measured and calculated curvatures for 1-mm-thick zirconia framework samples, as a function of the firing time.

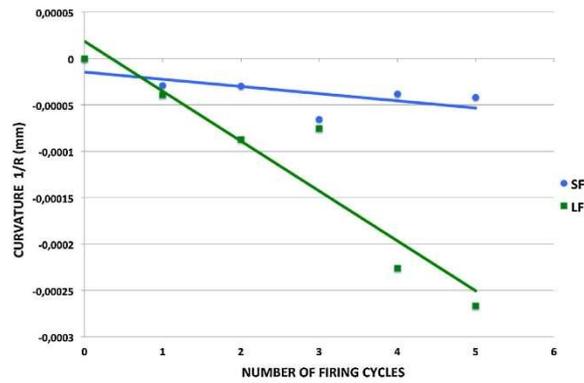


Fig. 4 – Mean curvatures registered for 0.75-mm-thick framework samples submitted to long firing (LF) and short firing (SF) cycle protocols, in function of the number of firing cycles.

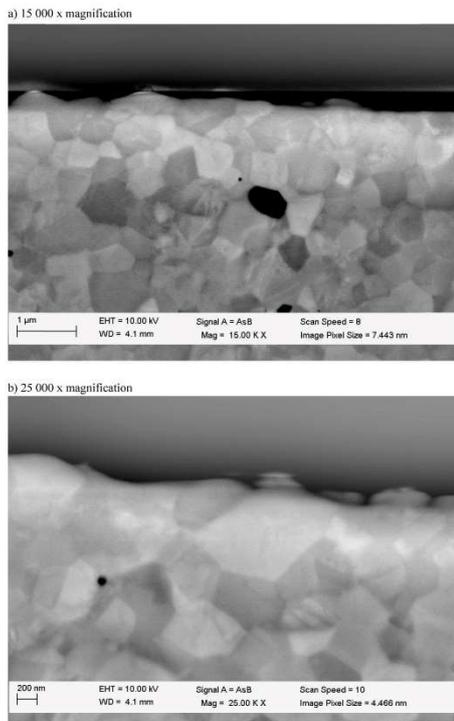


Fig. 5 – Control sample: SEM view of the interface between the zirconia framework and the veneering ceramic. (a) 15,000× magnification (b) 25,000× magnification.

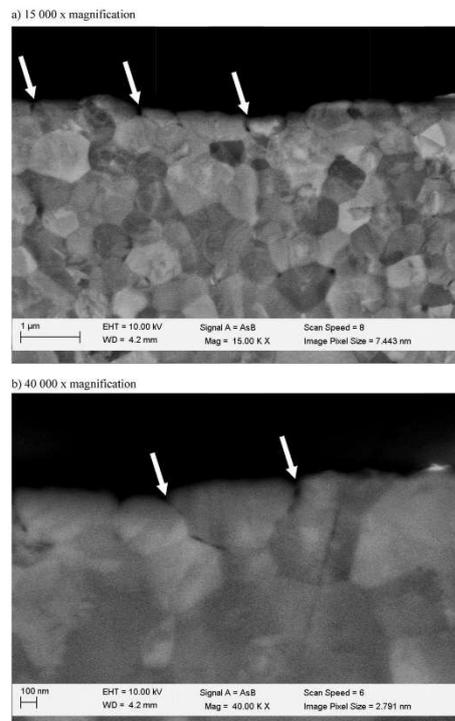


Fig. 6 – 10 h firing sample: SEM view of the interface between the zirconia framework and the veneering ceramic. (a) 15,000× magnification (b) 40,000× magnification.

related to firing cycles, as the calculated curvature based on the measurements of these variations is too low in comparison with the measured curvatures (Fig. 3).

The observed curvatures can only be explained by hypothesizing a volume increase in the zirconia framework. This change is located within the part of the zirconia layer in contact with the veneer layer, as a global volume increase of the zirconia framework would enlarge and not curve the sample. The curvature decrease with the framework thickness demonstrates that this layer thickness is constant. As the framework rigidity increases with its thickness, the mechanical stress generated by the potential in-surface zirconia volume increase will induce a smaller deformation. This hypothesis of a zirconia volume increase at the interface is in line with the results of previous studies, which have highlighted the occurrence of structural changes within the zirconia sub-surface due to the veneering process [9–11,13–17]. The origin of these structural changes is still unknown, some authors describing it as stress-induced transformation, some other as diffusion phenomena. The curvature increase with time supports the chemical diffusion theory and the results of the confocal Raman microscopic analysis performed by Durand et al. [15], who have highlighted a 2 μm inter-diffusion zone. A volume increase due to chemical diffusion as intergranular glass penetration could be considered. Moreover, as shown in Fig. 4, the number of firing cycles does not seem to play a role: only the time spent above 900 °C influences the curvature. As remaining at high temperature promotes curvature it can be interesting to study the influence of recent slow cooling protocols from 900 °C till Tg introduced by manufacturers to reduce chipping failures. Indeed tensile stresses, which were also explained by a sub-surface zirconia volume increase, were previously measured in the veneering ceramic in contact with the zirconia framework. Those negative residual stress profiles were shown to be promoted by very slow cooling rate firing processes but also, in a smaller proportion, by slow cooling protocols introduced by manufacturers [17]. Finally SEM observations showed some rifts within grains boundaries of zirconia surface, suggesting glass penetration. However the hypothesis of a stress-induced transformation during the veneering process of zirconia frameworks cannot be excluded.

5. Conclusions

The results of the present study reveal that even a 0.1 mm veneer layer can induce a significant curvature of Y-TZP discs over firing time. The dilatometric analysis demonstrated that Tg and CTE variations are not sufficient to explain this curvature. A chemically induced volume augmentation located within the framework sub-surface near the interface could explain the sample curvature and its increase with firing time.

The findings of the current study highlight the complexity of zirconia behavior when submitted to a veneering process.

REFERENCES

- [1] Heintze SD, Rousson V. Survival of zirconia- and metal-supported fixed dental prostheses: a systematic review. *Int J Prosthodont* 2010;23(6):493–502.
- [2] Pelaez J, Cogolludo PG, Serrano B, Lozano JF, Suarez MJ. A prospective evaluation of zirconia posterior fixed dental prostheses: three-year clinical results. *J Prosthet Dent* 2012;107(6):373–9.
- [3] Pjetursson BE, Sailer I, Zwahlen M, Hammerle CH. A systematic review of the survival and complication rates of all-ceramic and metal-ceramic reconstructions after an observation period of at least 3 years. Part I: Single crowns. *Clin Oral Implants Res* 2007;18(Suppl. 3):73–85.
- [4] Sailer I, Pjetursson BE, Zwahlen M, Hammerle CH. A systematic review of the survival and complication rates of all-ceramic and metal-ceramic reconstructions after an observation period of at least 3 years. Part II: Fixed dental prostheses. *Clin Oral Implants Res* 2007;18(Suppl. 3):86–96.
- [5] Vigolo P, Mutinelli S. Evaluation of zirconium-oxide-based ceramic single-unit posterior fixed dental prostheses (FDPs) generated with two CAD/CAM systems compared to porcelain-fused-to-metal single-unit posterior FDPs: a 5-year clinical prospective study. *J Prosthodont* 2012;21(4):265–9.
- [6] Denry I, Kelly JR. State of the art of zirconia for dental applications. *Dent Mater* 2008;24(3):299–307.
- [7] Gostemeyer G, Jendras M, Dittmer MP, Bach FW, Stiesch M, Kohorst P. Influence of cooling rate on zirconia/veneer interfacial adhesion. *Acta Biomater* 2010;6(12):4532–8.
- [8] Zaroni F, Russo S, Sorrentino R. From porcelain-fused-to-metal to zirconia: clinical and experimental considerations. *Dent Mater* 2011;27(1):83–96.
- [9] Mainjot AK, Schajer GS, Vanheusden AJ, Sadoun MJ. Residual stress measurement in veneering ceramic by hole-drilling. *Dent Mater* 2011;27(5):439–44.
- [10] Mainjot AK, Schajer GS, Vanheusden AJ, Sadoun MJ. Influence of cooling rate on residual stress profile in veneering ceramic: measurement by hole-drilling. *Dent Mater* 2011;27(9):906–14.
- [11] Mainjot AK, Schajer GS, Vanheusden AJ, Sadoun MJ. Influence of veneer thickness on residual stress profile in veneering ceramic: measurement by hole-drilling. *Dent Mater* 2012;28(2):160–7.
- [12] Mainjot AK, Schajer GS, Vanheusden AJ, Sadoun MJ. Influence of zirconia framework thickness on residual stress profile in veneering ceramic: measurement by hole-drilling. *Dent Mater* 2012;28(4):378–84.
- [13] Tholey MJ, Berthold C, Swain MV, Thiel N. XRD2 micro-diffraction analysis of the interface between Y-TZP and veneering porcelain: role of application methods. *Dent Mater* 2010;26(6):545–52.
- [14] Tholey MJ, Swain MV, Thiel N. SEM observations of porcelain Y-TZP interface. *Dent Mater* 2009;25(7):857–62.
- [15] Durand JC, Jacquot B, Salehi H, Pages M, Margerit J, Cuisinier FJ. Confocal Raman microscopic analysis of the zirconia/feldspathic ceramic interface. *Dent Mater* 2012;28(6):661–71.
- [16] Durand JC, Jacquot B, Salehi H, Margerit J, Cuisinier FJ. Confocal Raman microscopy and SEM/EDS investigations of the interface between the zirconia core and veneering ceramic: the influence of a liner and regeneration firing. *J Mater Sci Mater Med* 2012;23(6):1343–53.
- [17] Mainjot AK, Douillard T, Gremillard L, Sadoun MJ, Chevalier J. 3D characterization of the veneer-zirconia interface using FIB nano-tomography. *Dent Mater* 2013;29(2):157–65.
- [18] Hsueh CH, Thompson GA, Jadaan OM, Wereszczak AA, Becher PF. Analyses of layer-thickness effects in bilayered dental ceramics subjected to thermal stresses and ring-on-ring tests. *Dent Mater* 2008;24(1):9–17.

-
- [19] Hsueh CH, Evans AG. Residual-stresses in metal ceramic bonded strips. *J Am Ceramic Soc* 1985;68(5):241–8.
- [20] Borba M, de Araujo MD, de Lima E, Yoshimura HN, Cesar PF, Griggs JA, et al. Flexural strength and failure modes of layered ceramic structures. *Dent Mater* 2011;27(12):1259–66.
- [21] Isgro G, Wang H, Kleverlaan CJ, Feilzer AJ. The effects of thermal mismatch and fabrication procedures on the deflection of layered all-ceramic discs. *Dent Mater* 2005;21(7):649–55.

Résumé

Depuis une dizaine d'années, la zircon, sous sa forme métastable Y-TZP est utilisée comme alternative au métal afin de réaliser des armatures de prothèse dentaire. Ce matériau a été retenu pour ses propriétés optiques, mécaniques et biologiques. Cependant, une fragilité anormale s'est manifestée sous la forme de fractures cohésive de la céramique. La technique d'émaillage ne différant pas de ce qui était réalisé jusqu'à lors, une spécificité physique de la zircon dans son interaction avec la céramique d'émaillage a été avancée comme explication.

Une première expérimentation remet en cause le choix du coefficient de dilatation thermique retenu pour la céramique d'émaillage.

Une deuxième expérience montre une variation proportionnelle de la déformation de disques de zircon céramisée en fonction de la durée de cuisson. On peut envisager une interaction chimique entre les deux matériaux, d'autant qu'une dissolution des joints de grains est visualisée au microscope électronique à balayage.

Une troisième partie mesure la déformation d'échantillons similaires durant des cycles de cuisson réitérés et met en évidence une déformation importante des échantillons pendant les phases de chauffe et de refroidissement. Ce constat est compatible avec l'effet du différentiel de dilatation thermique qui s'établit entre les deux matériaux.

En conclusion : il reste difficile d'apporter une réponse tranchée à la question de l'écaillage des prothèses en zircon céramisée. Il est cependant possible de formuler différentes hypothèses, en particulier une déstabilisation de la forme quadratique de la zircon à l'interface, par diffusion chimique ou par apport d'énergie mécanique.

Discipline

Génie Biologique et Médical

Mots clés

zircon, Y-TZP, céramique, émaillage, contraintes résiduelles, cuisson, structure cristalline, transformation, métastable, coefficient de dilatation thermique

Intitulé et adresse de l'UFR ou du laboratoire

URB21 : Unité de Recherche en Biomatériaux Innovants et Interfaces – EA 4462
UFR de chirurgie-dentaire
1 rue Maurice Arnoux
92120 Montrouge