



CARMEN[®]

Caractérisation
physico-chimique
d'une céramique
dentaire : CARMEN[®]

– Dr. F. Lelièvre –

ESPRI  ENT

LA VITROCÉRAMIQUE MOYENNE FUSION

Caractérisation physico-chimique d'une céramique dentaire : Carmen

L'article qui suit cherche à faire une synthèse des principales informations issues des laboratoires de recherche universitaires ou industriels ayant participé à l'élaboration de cette nouvelle céramique dentaire. Les encarts techniques qui ponctuent l'article ont pour but d'aider le lecteur non spécialiste en sciences des matériaux à mieux comprendre les critères d'évaluation des produits sur lesquels il peut être amené à travailler.

La multiplication durant les années 1990 des matériaux céramiques destinés à la réalisation de prothèses dentaires s'est souvent accompagnée d'un manque d'informations scientifiques ne permettant pas de hiérarchiser correctement les performances des différents systèmes proposés. Seule une approche plus rigoureuse des paramètres physiques et chimiques du matériau peut conduire à en expliquer son comportement ultérieur lors de la réalisation prothétique ou de la pose en bouche. La mise au point de la céramique Carmen a débuté sur un constat simple : malgré la multiplication des matériaux nouveaux sur le marché, les trois conditions :

- confort esthétique et prothétique pour le patient,
- sécurité de vieillissement des matériaux pour le praticien,
- facilité de mise en œuvre et qualité des matériaux pour le prothésiste dentaire ne sont pas nécessairement toujours assurées.

Pourtant de nombreuses céramiques existent mais la fiabilité des résultats et leur constance de reproductibilité manquent souvent à l'appel. La mise au point de la céramique Carmen tente de répondre à ces attentes en s'appuyant sur une étude scientifique de chacun des paramètres physico-chimiques caractéristiques du matériau. Élaborées dans un site de produc-

tion certifié ISO 9002, les masses dentines Carmen sont aujourd'hui les seules à bénéficier à la fois du marquage adf/NF et du marquage CE.

Un choix scientifique : la vitrocéramique synthétique.

Si déjà un certain nombre de matériaux revendiquent le nom de vitrocéramique, un rapide rappel du véritable principe d'élaboration d'un tel matériau permet de mieux comprendre la spécificité de Carmen. Les vitrocéramiques constituent une classe relativement nouvelle de matériaux inorganiques présentant les propriétés d'être non métalliques et microcristallins. Leur production comporte essentiellement deux stades bien distincts : la fabrication d'un verre puis sa cristallisation au cours d'un second traitement thermique (fig. 1) [1].

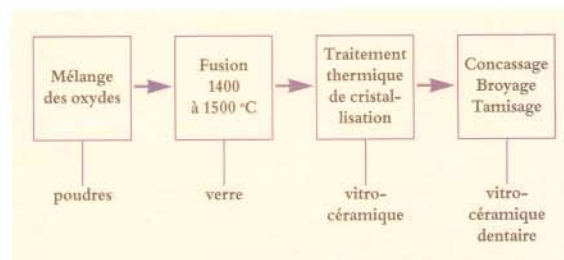


FIG. 1 - Synoptique de réalisation d'une vitrocéramique [2].

► De façon générale, une vitrocéramique présente par rapport à un matériau céramique traditionnel un double avantage :

- la présence de phase cristalline répartie de façon homogène dans une phase vitreuse ;
- la quasi-absence de porosité.

Les recherches entreprises pour la mise au point de Carmen ont conduit aux conclusions suivantes :

- la reproductibilité des paramètres physico-chimiques ne peut être assurée que par un contrôle rigoureux de la qualité des matières premières entrant dans la composition du verre. Lors des mélanges de base destinés à la fusion du verre, les roches traditionnelles utilisées du type feldspaths ou kaolin ont donc été remplacées par des poudres d'oxydes céramiques obtenues par synthèse et donc de haute pureté (Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 , B_2O_3 ...). On s'affranchit de cette manière du côté aléatoire des approvisionnements dus à la nature même des carrières et donc des sous-traitants. On élimine ainsi toute impureté liée au matériau de base. C'est le choix des oxydes céramiques de haute pureté, matières premières à haute valeur ajoutée, qui explique le choix du terme « **synthétique** » ;
- les conditions de fusion du verre de départ ont une influence primordiale sur les caractéristiques physico-chimiques de la vitrocéramique.

Dans ce domaine, 3 axes principaux de recherche ont été retenus lors de l'élaboration de ce nouveau matériau :

- le rôle de la vitesse de trempe ;
- l'étude thermodynamique des séparations de phases ;
- l'influence des agents de cristallisation sur les phénomènes de nucléation / croissance des cristaux (rapport % phase cristalline / % phase vitreuse).

Les études ainsi menées ont conclu à la nécessité d'utiliser une trempe à l'eau ultrarapide associée à des agents de nucléation de type oxydes métalliques ;

- la cristallisation contrôlée du verre de base grâce aux activateurs de nucléation nécessite un second traitement thermique (d'où le terme « **bitraitement thermique** »). Il est destiné à développer les germes cristallins de telle sorte

que la stabilité ultérieure (lors des cuissons dans les fours de laboratoire de prothèse) soit assurée. Un traitement thermique soigneusement élaboré permet de contrôler parfaitement la cristallisation partielle du matériau :

- types phases précipitées (basse leucite ou haute leucite*) ;
- degré final de cristallinité atteint ;
- taille des cristallites.

Un bitraitement thermique approprié a de plus permis d'éviter la présence de phases hors équilibre nuisant à la stabilité du matériau.

Une logique : la moyenne fusion

Après avoir connu jusqu'au début des années 1990 un nombre important de matériaux à température de cuisson élevée, dits haute fusion (HF) (environ 950 °C), le marché dentaire s'est tourné ces dernières années vers des matériaux basse fusion (inférieure à 800 °C) aux propriétés attractives : glaçage aisé, faible durée de cuisson... La nécessité d'obtenir une température de cuisson faible conduit le plus souvent à concevoir des verres basse fusion (BF) et non des vitrocéramiques. La facilité à glacer de la céramique ou à polir s'accompagne alors naturellement d'une :

- diminution de sa résistance au fluage pyroplastique (fig. 2) ;
- diminution des possibilités de réalisation de soudures après montage de la céramique ;
- diminution du type de liquides de modelage utilisables (phénomènes de carbonisation).

L'intérêt de la moyenne fusion est de pallier ces inconvénients tout en permettant un bon polissage ou un glaçage naturel associé à des propriétés physico-chimiques non dégradées et à la possibilité de réalisation de brasures après des

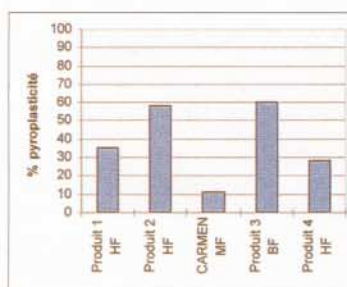


FIG. 2 - Mesures de pyroplasticité selon la norme NFS 91-221 après 16 minutes de cuisson.



FIG. 3 - Plaque de vitrocéramique après traitement de thermocoloration.

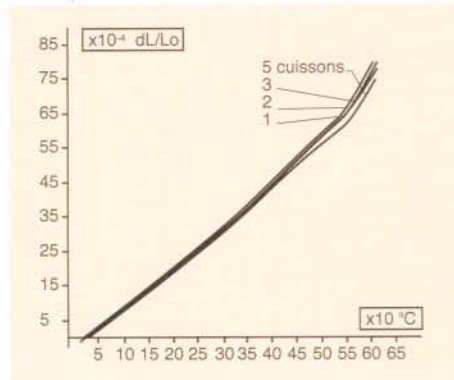


FIG. 4 - Courbes dilatométriques montrant la stabilité du coefficient de dilatation de Carmen entre 1 et 5 cuissons.

cuissons de céramique. On cherche de cette façon à associer les avantages des deux types de céramique, haute fusion et basse fusion.

Une technique : la thermocoloration

Le manque de stabilité colorimétrique de certaines céramiques aujourd'hui sur le marché a conduit les concepteurs de Carmen à réfléchir à une nouvelle technique de coloration permettant d'assurer une meilleure stabilité des teintes au cours des cuissons ainsi qu'au cours de la vie de la céramique en bouche. Loin d'être une fatalité, ce problème majeur de qualité des céramiques dentaires a été résolu grâce au traitement dit de « thermocoloration ». Il s'agit en fait de ne plus effectuer une coloration par ajout de colorant dans la poudre en fin de processus mais d'initier la réaction de coloration à chaud au début du processus de fabrication. Les pigments de colorants inorgani-

ques fusionnent ainsi avec la vitrocéramique. On optimise de cette façon deux paramètres fondamentaux :

- l'homogénéité de la teinte ;
- la stabilité dans le temps.

Une priorité : la stabilité du produit

On associe bitraitement thermique et thermocoloration afin de créer en usine des conditions extrêmes de cuisson ne pouvant pas être obtenues au laboratoire de prothèse même après de multiples cuissons. On pousse ainsi le matériau au-delà des conditions normales d'utilisation. Ce procédé de fabrication présente trois avantages majeurs :

- une stabilité des coefficients de dilatation (fig. 4),
- une stabilité des teintes (fig. 5 et 6),
- une stabilité de la transparence (fig. 7). ➤

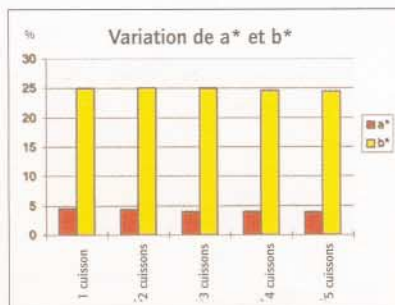


FIG. 5 - Évolution des paramètres trichromatiques a*, b* d'une teinte A3 Carmen dans le système L* a* b* au cours de 5 cuissons successives.

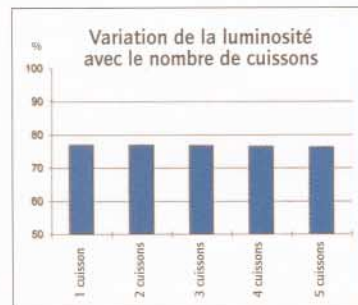


FIG. 6 - Évolution de la luminosité d'une teinte A3 Carmen dans le système L* a* b* au cours de 5 cuissons successives.

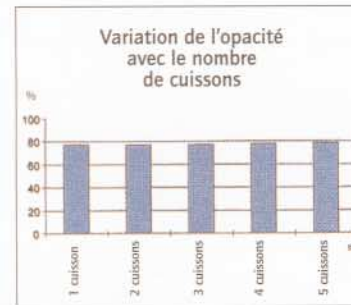


FIG. 7 - Évolution de la transparence d'une teinte A3 Carmen entre 1 à 5 cuissons.

Comment obtient-on une courbe dilatométrique ?

La mesure de dilatation consiste à chauffer un barreau de l'échantillon à tester dans un four de cuisson tout en mesurant à l'aide de capteurs posés à chacune de ses extrémités les variations dimensionnelles. Le coefficient de dilatation thermique linéaire (CDT) est alors déterminé par calcul en fonction de la pente de la courbe (dL/dT) (fig. 4).

Comment mesure-t-on la couleur ?

La notion de couleur est liée à la perception et à l'interprétation de chacun. L'apparence d'une dent est différente selon la lumière sous laquelle elle est exposée, la couleur environnante des murs, des vêtements, le maquillage ou encore l'angle de vision... [3]. Pour s'affranchir de ces problèmes on utilise un spectrophotomètre permettant de calculer les coordonnées physiques de la teinte exposée sous une lumière du jour standard. Une couleur est définie par trois paramètres, à partir desquels on peut construire le solide tridimensionnel des couleurs (fig. 8) :

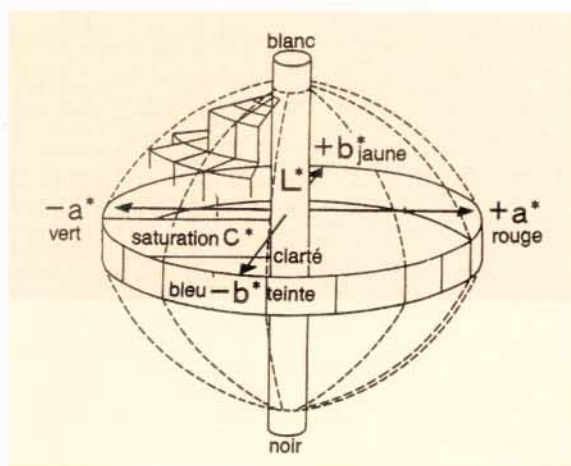


FIG. 8 - Solide des couleurs.

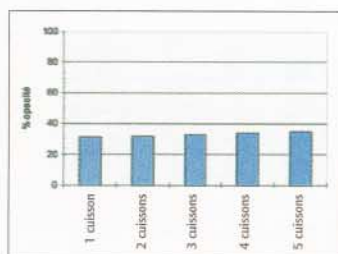


FIG. 9 - Évolution de la transparence du neutre transparent Carmen au cours des cuissons successives exprimée en % d'opacité.

- la teinte : rouge, jaune, bleu... ;
- la clarté : couleur claire, couleur foncée ;
- la saturation : couleur vive ou terne.

Parmi les espaces de couleurs normalisés, le plus usité est actuellement l'espace $L^* a^* b^*$. L^* indique la clarté et a^* et b^* sont des coordonnées de chromaticité. La figure 8 montre le diagramme de chromaticité $a^* b^*$ où la luminosité L^* est constante et où a^* et b^* indiquent le sens des couleurs : $+a^*$ représente le rouge et $-a^*$ le vert, $+b^*$ allant vers le jaune et $-b^*$ vers le bleu. Un autre facteur déterminant est l'opacité. Elle correspond au rapport de l'intensité lumineuse réfléchie sur l'intensité lumineuse réfléchie et transmise. Cette stabilité du matériau permet au prothésiste de conserver ses repères au cours des cuissons même pour les poudres les plus transparentes comme le neutre transparent (fig. 9).

Une nécessité : la reproductibilité des lots

S'il est toujours aisé de contrôler un lot de céramique conformément aux normes en vigueur ISO 6872 ISO 9693, DIN 13927, NFS 91-221, il est beaucoup plus rare de contrôler chaque lot dans le cadre d'un processus industriel sans approche statistique, c'est-à-dire en contrôlant 100 % des lots. Le choix d'un haut niveau de qualité pour cette nouvelle céramique a imposé cette nécessité :

- contrôle de chaque lot en usine (16 contrôles au lieu des 3 imposés par la norme internationale ISO 6872) ;
- contrôle par un laboratoire indépendant avec prélèvement statistique dans le stock dans le cadre du marquage qualité produit adf/NF.

La reproductibilité des coordonnées trichromatiques de chacun des lots vérifiée à l'aide d'un spectrophotomètre (système $L^* a^* b^*$) permet d'assurer une reproductibilité des lots avec une résolution fixée inférieure aux différences détectables par l'œil humain. Outre cette reproductibilité des valeurs mesurables caractérisant l'aspect physico-chimique du matériau, l'originalité du produit est d'avoir pris en compte dès les premières réflexions sur sa conception les

exigences esthétiques essentielles du prothésiste. Ce souci s'est porté aussi bien sur la stabilité des teintes ou des formes que sur la volonté de rendre le montage aisé par une conception et un contrôle rigoureux des caractéristiques de la poudre et de la nature physico-chimique des liquides de modelage.

Le mélange poudre de céramique/liquide de modelage est assimilé à un système solide-liquide de type colloïdal, dont les propriétés sont contrôlées par la surface des particules et la nature des espèces chimiques en solution [4]. Les études menées sur la rhéologie des mélanges poudre/liquide ont montré la nécessité de contrôler, outre la nature physico-chimique des constituants en présence, trois paramètres essentiels :

- la granulométrie des poudres ;
- le comportement rhéologique des liquides et des mélanges poudre/liquide ;
- la nature des interactions entre la poudre et le liquide (mesure du potentiel électrocinétique).

La figure 10 met clairement en évidence un pic unique pour la distribution granulométrique de Carmen. La granulométrie beaucoup plus homogène permet d'éviter tous phénomènes de sédimentation différentielle lors du mélange avec le liquide. Le choix de ce type de répartition influe de façon sensible sur l'aspect final du matériau après cuisson.

Comment mesure-t-on la granulométrie ?

Un faisceau laser est dirigé vers une cellule à travers laquelle passe une solution d'eau + poudre à analyser. Un système optique de lentilles convergentes focalise le laser. L'interaction plus ou moins importante du faisceau laser avec les particules est analysée par une cellule et traduite graphiquement en répartition granulométrique (fig. 10) par un ordinateur. On peut de cette façon mesurer des particules de 0,04 μm à 2 000 μm .

Une gamme de trois liquides de viscosités différentes permet d'adapter le modelage aux souhaits du prothésiste :

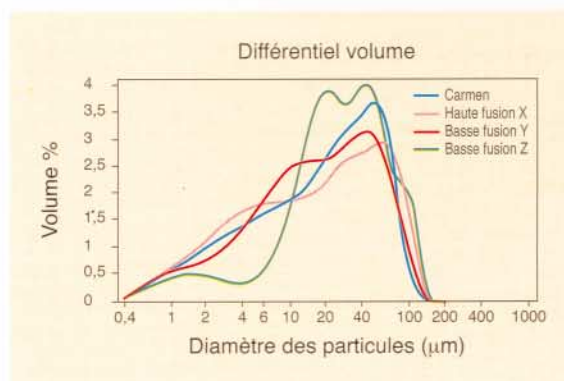


FIG. 10 - Répartition granulométrique de différentes céramiques dentaires obtenues à l'aide d'un granulomètre laser.

- le liquide LV permet le travail courant, il est le liquide de référence ;
- le liquide MV induit une plasticité du mélange plus importante. Il peut être utilisé pour des restaurations de longue portée ;
- le liquide concentré est réservé à la réalisation des pâtes très plastiques destinées par exemple à un travail à la spatule.

La souplesse plus ou moins grande de mélange poudre/liquide ainsi que les phénomènes de retrait sont étroitement liés pour une même poudre à la nature physico-chimique des liquides utilisés. Ainsi, bien que de viscosité quasi équivalente, les différents liquides de la gamme Carmen présentent des pouvoirs dispersants par effet électrostatique (tableau 1) totalement différents. ➤

POTENTIEL ÉLECTROCINÉTIQUE A 20 °C	TYPE DE LIQUIDE
- 11,7	LV
- 6,7	MV
- 2	Concentré

TABLEAU 1 - Mesures de potentiel électrocinétique sur un mélange de dentine Carmen avec les liquides de modelage LV, MV et concentré.

Comment mesure-t-on le potentiel électrocinétique ?

Le comportement de la dispersion (poudre + liquide) est directement dépendant de la nature de la surface des particules. Les liquides de modelage utilisés sont la plupart du temps des polyélectrolytes qui modifient le comportement électrocinétique des poudres. La mesure du potentiel électrocinétique consiste à placer la dispersion dans une cellule d'électrophorèse comprenant deux compartiments à électrodes reliés par un canal. La différence de potentiel entre les deux électrodes produit un champ électrique uniforme dans le canal, entraînant les particules chargées vers l'une ou l'autre des électrodes suivant le signe de leur charge. Plus la valeur absolue du potentiel électrocinétique est grande plus la répulsion entre particules sera importante [5].

Une obligation : l'intégrité physique dans le temps

Les normes ISO 6872 et ISO 9693 définissent trois principaux contrôles à effectuer pour s'assurer des propriétés physico-chimiques du matériau :

- résistance mécanique en flexion trois points ;
- solubilité chimique ;
- liaison céramique-métal.

Résistance mécanique en flexion et dureté

La résistance mécanique à la flexion des dentines Carmen (75 MPa) est environ 50 % supérieure aux normes internationales en vigueur (50 MPa). Cette résistance dépend fortement du degré de cristallinité (% en volume de la phase cristalline), d'où l'intérêt d'un contrôle strict des phénomènes de germination croissance lors de la fabrication de la vitrocéramique telle que décrit au début de l'article. Les microcristallites de la vitrocéramique limitent ainsi en partie la propagation des fissures. Ces bonnes propriétés mécaniques sont obtenues tout en conservant une dureté parmi les plus faibles des céramiques actuellement sur le marché (fig. 11). On limite de cette façon les phénomènes d'abrasion de la dent naturelle par la céramique.

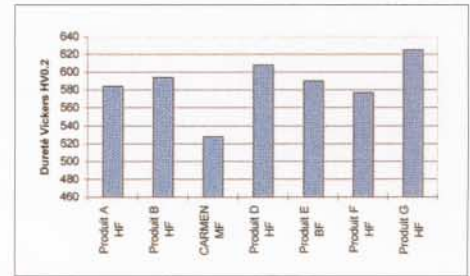


FIG. 11 - Dureté Vickers sous 200 g de différentes céramiques dentaires.

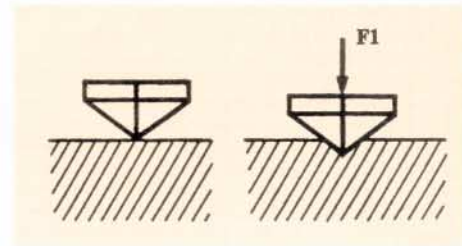


FIG. 12 - Mesure de dureté Vickers.

Comment mesurer la dureté et résistance mécanique à la flexion ? : deux notions complémentaires mais pourtant bien distinctes.

Le terme de dureté est souvent employé à contre-sens pour désigner la résistance mécanique à la flexion. La dureté est la mesure de résistance d'un matériau à la pénétration. L'une des mesures les plus employées est la dureté Vickers. Une force $F1$ est appliquée sur un poinçon en forme de pyramide (fig. 12).

Des tables permettent alors d'exprimer la dureté Vickers en fonction de la taille de l'empreinte laissée dans le matériau (fig. 13).

L'essai de flexion trois points (fig. 14) soumet quant à lui l'échantillon à une force $F2$ de valeur croissante jusqu'à provoquer la rupture totale du matériau. La valeur de la force à la rupture exprimée en Newton permet de remonter par calcul à la résistance mécanique à la flexion en MPa (propriété intrinsèque du matériau) [6].

Solubilité chimique

Le test de solubilité chimique décrit dans la norme ISO 6872 permet d'approcher la simulation (en accéléré) de la dégradation de la céramique en bouche. Pour cela le matériau est mis en

FIG. 13 -
Empreinte
de Vickers.

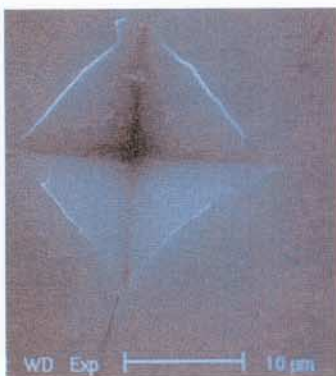
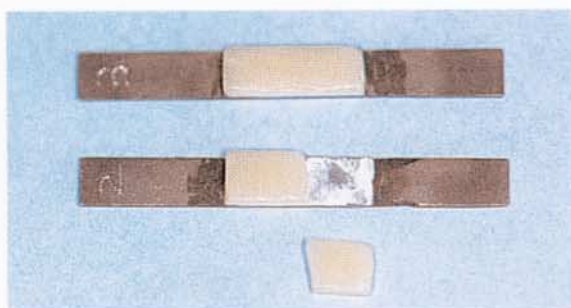


FIG. 15 -
Barrette métal-
céramique
avant et après tests
de Schwickerat
(DIN 13927/
ISO 9693).



contact avec un milieu acide fortement agressif (solution d'acide acétique à 4 %). Les valeurs mesurées pour Carmen ($20 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) restent environ cinq fois en-deçà des limites fixées par l'ISO 6872 ($100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$).

Adhésion céramique-métal

Les différents tests d'adhésion céramique-métal ont été conduits selon les méthodes dites de schwickerat ISO 9693/DIN 13927. Ce test consiste à appliquer sur une barrette de métal une couche de céramique sur la partie centrale. L'éprouvette ainsi réalisée est ensuite soumise à un test de flexion de la céramique. Une valeur

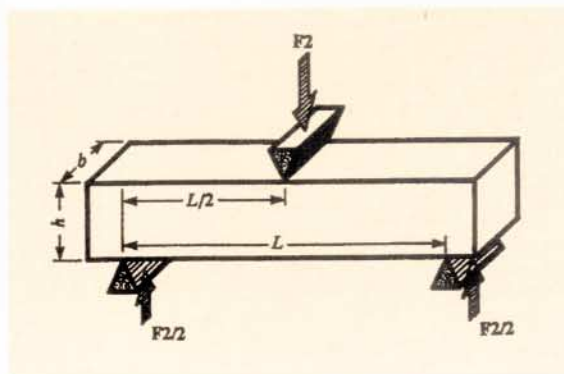


FIG. 14 - Essai de flexion trois points.

minimale de 25 MPa doit être trouvée afin de passer positivement l'épreuve du test pour un couple déterminé métal-céramique. Afin d'accroître la liaison entre le métal et la céramique (exemple : 44 MPa mesuré sur une série de barrettes pour le couple (Estheticor Prestige Cendre & Métaux/opaque pâte dentine Carmen) (fig. 15), deux gammes distinctes d'opaques ont été développées pour alliages précieux et non précieux. L'influence sur la liaison (physique, mécanique ou chimique) de la nature des couches d'oxydation et de la différence de coefficient de dilatation entre les matériaux a ainsi pu être mise en évidence.

Un objectif : l'esthétique au service du naturel

La mise au point des teintes Carmen cherche à répondre tout d'abord à une logique de cohérence au sein des familles de teinte. L'étude des paramètres trichromatiques de la famille A (fig. 16a, b, c) met clairement en évidence la ►

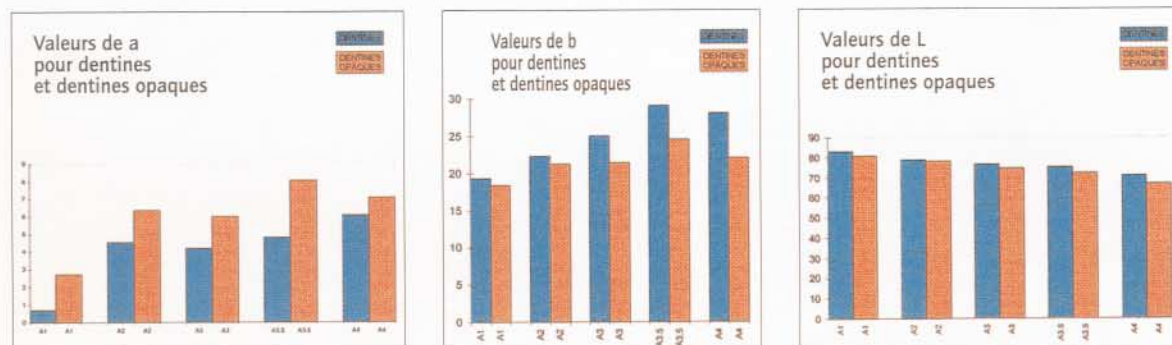


FIG. 16a, b et c - Logique de saturation des teintes dans la famille A.



FIG. 17 - La fluorescence de la céramique Carmen (à gauche) comparée à un matériau céramique non fluorescent.

► saturation progressive de A1 à A4, les rapports entre dentines et dentines opaques étant maintenus constants par ailleurs.

La fluorescence

La fluorescence des masses (émission d'une lumière visible lors d'une exposition aux UV) (fig. 17) a été adaptée à la saturation de chacune des teintes afin d'assurer l'homogénéité de la gamme. Cet effet de fluorescence naturelle a été obtenu sans ajout d'aucun oxyde d'uranium radioactif.

L'opalescence

Le phénomène d'opalescence est initié dès la fabrication du verre de départ afin d'augmenter la vitalité finale de la reconstruction dentaire (fig. 18). Le matériau apparaît ainsi bleuté en lumière réfléchiée et orangé en lumière transmise. L'évolution de l'opalescence dans la gamme incisale permet ainsi de recréer sans difficulté les phénomènes de profondeur et d'opalescence.

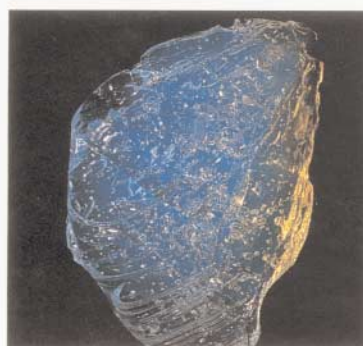


FIG. 18 - Photo d'un verre opalescent élaboré pour les poudres Carmen.

Conçue avec la rigueur scientifique nécessaire à l'obtention des meilleurs niveaux de qualité, la céramique Carmen associe aujourd'hui esthétique et performances physico-chimiques pour un meilleur bien-être des patients ♦

BIBLIOGRAPHIE

1. Zarzycki J. Les verres et l'état vitreux. Paris : Masson, 1982.
2. Lelièvre F. La vitrocéramique. Art Tech Dent 1994;2(5):123-128.
3. Kuehni RG. Quantifying the color stimulus color. Essence and logic. Ed Inter Mater, 1993.
4. Baudet G. Les mécanismes de défloculation. In-Ceram, 1981.
5. Hunter RJ. Zeta Potential in colloid science. Academic Press, 1981.
6. Alliprandi G. Matériaux réfractaires et céramiques techniques. Éditions Septima, 1991.
7. Monsenego G, Burdairon G, Porte C, Naud C. Étude de la fluorescence de la porcelaine dentaire. Cah Prothèse 1990;70.

LELIÈVRE François - Docteur en sciences des matériaux -
10, rue de Bel-Air - 49124 Le Plessis-Grammoire

* La leucite est un silicate double d'aluminium et de potassium ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$) généralement présent sous 2 formes cristallographiques (haute et basse leucite).



Esprident GmbH · aesthetic dental products
Turnstraße 31 · 75228 Ispringen
Telefon + 49 72 31/803-0 · Telefax + 49 72 31/803-295
Internet: <http://www.esprident.com>
E-Mail : info@esprident.com