UNIVERSITÉ DE NANTES
UNITÉ DE FORMATION ET DE RECHERCHE D'ODONTOLOGIE

Année : 2004 **Thèse N° 49**

LE POINT EN 2004 SUR L'UTILISATION DES ALLIAGES PRÉCIEUX EN ODONTOLOGIE

THÈSE POUR LE DIPLOME D'ÉTAT DE
DOCTEUR EN CHIRURGIE DENTAIRE

Présentée
et soutenue publiquement par

Monsieur BLANCHARD Guillaume
Né le 07.08.1978

Le ***devant le jury ci-dessous***

Président : Monsieur le Professeur L. HAMEL
Assesseur : Monsieur le Professeur B. GIUMELLI
Assesseur : Madame le Docteur B. PERON

Directeur de thèse : Monsieur le Docteur H. LOGET

A Monsieur le Professeur Luc HAMEL

Professeur des Universités
Praticien Hospitalier des Centres de soins, d'enseignement et de recherche dentaires
Docteur d'Etat en Odontologie
Chef du Département de Prothèse

-NANTES-

Qui m'a fait l'honneur d'accepter la présidence de ce jury.
A vos côtés mon expérience clinique s'est bonifiée.
Veuillez trouver dans ce travail, l'expression de mes remerciements et de mon profond respect

A Monsieur le Professeur Bernard GIUMELLI

Professeur des Universités
Praticien Hospitalier des Centres de soins, d'enseignement et de recherche dentaires
Docteur d'Etat en Odontologie
Département de Prothèse
Doyen de la faculté de Chirurgie Dentaire de Nantes

-NANTES-

Qui m'a fait l'honneur d'accepter de siéger dans ce jury.
Pour la qualité de votre enseignement, veuillez trouver ici le témoignage de mon profond respect.

A Monsieur le Docteur Henri LOGET

Maître de conférences des Universités
Praticien Hospitalier des Centres de soins, d'enseignement et de recherche dentaires
Docteur de troisième cycle de sciences odontologiques
Département Sciences Anatomiques et Physiologiques, Occlusodontiques, Biomatériaux, Biophysique, Radiologie

-NANTES-

Qui m'a fait l'honneur de bien vouloir être mon directeur de thèse.
Pour vos conseils, votre compétence et expérience que vous m'avez apportés durant mes études, veuillez trouver ici le témoignage de mon profond respect.

A Madame le Docteur Brigitte PERON

Assistant Hospitalier et Universitaire des Centres de soins, d'enseignement et de recherche dentaires
Département de Prothèse

-NANTES-

Qui m'a fait l'honneur d'accepter de siéger dans ce jury.
A vos côtés mon expérience clinique s'est bonifiée.
Veuillez trouver dans ce travail, l'expression de mes remerciements et de mon profond respect

Par délibération en date du 6 décembre 1972, le conseil de la faculté de Chirurgie Dentaire a arrêté que les opinions émises dans les dissertations qui lui sont présentées doivent être considérées comme propres à leur auteur et qu'il n'entend leur donner aucune approbation, ni improbation.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION

I Historique

II Définitions

2.1 Définition d'un métal

2.1.1 Notion de liaison métallique
2.1.2 Réseaux cristallins
2.1.3 Défauts cristallins

2.2 Définition d'un alliage

2.2.1 Solutions solides
2.2.2 Règles de solubilité
2.2.3 Processus de cristallisation
2.2.3.1 Définition
2.2.3.2 Cas d'un métal
2.2.3.3 Cas d'un alliage
2.2.3.3.1 Etude microscopique
2.2.3.3.2 Etude macroscopique

2.3 Alliages précieux

2.3.1 Classifications
2.3.2 Eléments constitutifs et leurs intérêts dans l'alliage
2.3.2.1 Le palladium
2.3.2.2 L'argent
2.3.2.3 Le cuivre
2.3.2.4 L'or
2.3.2.5 L'étain
2.3.2.6 Les autres métaux d'addition

III Propriétés des alliages précieux

3.1 Propriétés mécaniques

3.1.1 Essais mécaniques
3.1.1.1 Rigidité, élasticité, ténacité, ductilité
3.1.1.1.1 Essai de traction

3.1.1.1.2 Application aux alliages précieux
3.1.1.2 Dureté
3.1.1.2.1 Essais de dureté
3.1.1.2.2 Application aux alliages précieux
3.1.1.3 La résilience
3.1.1.4 La fatigue
3.1.1.5 Essai de fluage

3.2 Propriétés physiques

3.2.1 La densité
3.2.2 Structure des alliages précieux
3.2.2.1 Structure des alliages précieux non destinés à la technique céramo-métallique
3.2.2.2 Structure des alliages précieux destinés à la technique céramo-métallique

3.3 Propriétés thermiques

3.3.1 Conductibilité thermique
3.3.2 Dilatation thermique
3.3.3 Intervalle de fusion

3.4 Propriétés chimiques et électrochimiques

3.4.1 Corrosion chimique : oxydation
3.4.1.1 Définition
3.4.1.2 Oxydation et alliages précieux
3.4.2 Corrosion électrochimique
3.4.2.1 Mécanisme
3.4.2.2 Rôle de l'électrolyte
3.4.2.3 Facteurs de variation des potentiels d'électrodes
3.4.2.3.1 Facteurs liés à l'électrolyte
3.4.2.3.2 Facteurs liés à l'alliage

3.4.3 Principales formes de corrosion
3.4.3.1 Classification
3.4.3.2 Description des différentes formes

3.4.4 Polymétallisme
3.4.4.1 Le couplage or-amalgame
3.4.4.2 Les autres couplages
3.4.4.3 Electrogalvanisme et sa pathologie
3.4.4.3.1 Action directe du courant électrique

3.4.4.3.2 Réactions immunitaires des différents tissus bucco-dentaires vis-à-vis des alliages
3.4.4.3.3 Pathologie de l'électrogalvanisme

3.4.4.3.4 Diagnostic
3.4.4.3.5 Thérapeutique

3.4.5 Etude de la biocompatibilité
3.4.5.1 Définition
3.4.5.2 Biocompatibilité des métaux pris un à un
3.4.5.3 Réactions allergiques et alliages précieux
3.4.5.4 Evaluation des risques de génotoxicité
3.4.5.5 Biocompatibilité des alliages précieux

3.5 Propriétés optiques

3.5.1 Mesure de la couleur
3.5.2 Effets de la composition des alliages précieux sur la couleur d'une pièce coulée
3.5.3 Effets de la composition des alliages précieux sur la couleur de la couche d'opaque dans la technique céramo-métallique

IV Utilisation des alliages précieux en odontologie

4.1 Inlays et onlays

4.1.1 Définition et principes de préparation
4.1.2 Choix de l'alliage
4.1.3 Longévité des inlays et onlays en alliage précieux

4.2 Couronnes et bridges non céramo-métalliques

4.2.1 Choix de l'alliage
4.2.2 Mise en œuvre de la coulée
4.2.2.1 Principe général
4.2.2.2 Application aux alliages précieux
4.2.2.2.1 Précautions particulières
4.2.2.2.2 Coulabilité
4.2.2.2.3 Protocoles des traitements thermiques
4.2.2.2.4 Brasage

4.3 Alliages précieux pour reconstitutions céramo-métalliques

4.3.1 Le fluage
4.3.2 La liaison céramo-métallique
4.3.2.1Définition
4.3.2.2 Aptitude à la céramisation des alliages précieux
4.3.2.3 Elaboration de couronnes céramo-métalliques
4.3.3 Différents éléments céramo-métalliques
4.3.3.1 Couronne céramo-métallique
4.3.3.2 Couronne à incrustation vestibulaire

4.4 Alliages précieux et prothèse implanto-portée

4.5 Alliages précieux et prothèse amovible partielle

CONCLUSION

INTRODUCTION

L'or et les alliages précieux de manière générale ont une partie de leur histoire commune avec celle de l'odontologie depuis des millénaires.

Cependant depuis quelques décennies, les liens se desserrent pour plusieurs raisons. La demande esthétique et le surcoût des alliages précieux en sont les deux principales.

Depuis la moitié du vingtième siècle les alliages non précieux, les alliages semi-précieux ainsi que les matériaux cosmétiques (céramiques et composites) connaissent un essor important, tout ceci bien sûr au détriment des alliages précieux.

Les atouts de ces nouveaux matériaux sont-ils assez convaincants pour que les alliages précieux cèdent définitivement leur place ?

L'argument économique est-il suffisant ?

Pour répondre à ces questions, il faut absolument rappeler la composition et les propriétés des alliages précieux, pour ensuite aborder leurs utilisations, mises en œuvre et intérêts cliniques.

I HISTORIQUE

Les traces les plus anciennes d'une médecine dentaire instrumentale remontent aux environs de 2500 ans avant J-C pendant la période de l'ancien Empire Egyptien. En effet, deux dents (dont une était mobile à la suite d'une résorption) réunies par un fil d'or ont été retrouvées à Gizeh en Egypte. On ne sait pas si l'intervention a eu lieu du vivant de la personne inhumée ou après sa mort [20].

Dans le milieu du dernier millénaire avant J-C, on sait , grâce aux fouilles, que les Phéniciens utilisaient des fils d'or pour ligaturer des dents. Dans un des fragments dentaires trouvés, il servait même à remplacer deux incisives [20].

Les Etrusques avaient en matière de prothèse les techniques les plus développées du monde. On n'a pas découvert, comme dans les civilisations de la même époque, des ligatures en fil d'or mais des lames d'or d'environ 5mm de large et de 1mm d'épaisseur ; Elles servaient à fixer des dents postiches montées sur pivot d'or, à former des bridges, à maintenir des dents mobiles, les prothèses étaient généralement constituées de dents animales limées à la dimension voulue pour s'adapter à la nouvelle fonction. Ces bridges furent surtout portés pour raison esthétique sociale : les archéologues se demandent si les bridges en or ne constituaient pas un signe de richesse [20]. La qualité du travail des dentistes Etrusques était telle qu'il faudra attendre 2500 ans pour retrouver son égale dans les années 1870 [22].

Dans l'antiquité, les progrès au niveau prothétique sont rares : la médecine hippocratique recommandait de relier les dents mobilisées par un traumatisme ainsi que les dents adjacentes par un fil d'or jusqu'à ce que l'os soit consolidé [20].

Au moyen âge, c'est Albucasis (mort en 1013) qui parle à nouveau de prothèse dont il n'était plus question dans la littérature de la fin de l'époque romaine et du début du moyen-âge ; Albucasis conseillait l'utilisation d'os de bœufs taillés que l'on place à l'aide de bridges d'or et d'argent. Giovanni d'Arcoli (mort en 1460) propose l'obturation de cavités à la feuille d'or, technique reprise et améliorée par Fabricius d'Acquapendente. Cornelius Solingen (mort en 1687) comblait les dents creuses avec un mélange d'or et de plomb [20].

C'est au milieu du XVIII siècle que des changements apparaissent au niveau de la dentisterie avec Pierre Fauchard. En effet, ses ouvrages furent les bases de la fabrication prothétique dont les générations suivantes avaient besoin pour exercer et améliorer l'art dentaire. Il préconisait le remplacement des dents manquantes par un bridge fixé à la racine par un tenon ou par de minces fils d'or fixés aux dents voisines par des orifices creusés dans celles-ci. IL pratiquait déjà la méthode qui

consistait à faire couler de l'émail sur une fausse enveloppe de métal en forme de dent pour des raisons esthétiques. Tout ce savoir faire passait bien sûr par une connaissance des matériaux utilisés. Claude Mouton (mort en 1786) fût sûrement le premier à développer la couronne : « Je ne pense pas(…)qu'il y ait de moyen plus sûr de protéger (les dents) de ce mal (abrasion) que celui que j'ai trouvé et qui m'assure un plein succès. Il faut recouvrir la dent usée d'une calotte d'or qui recouvre toute la surface et soit constituée de telle sorte qu'elle ne puisse pas accrocher les résidus alimentaires » [20].

C'est ensuite vers la fin du XIX ème que commence à se développer réellement la prothèse grâce aux meilleures connaissances théoriques et pratiques : les matériaux sont élaborés de manière spécifique contrairement aux époques précédentes qui a vu l'empirisme dominer. Tout cela montre le souci d'élaboration de prothèses répondant à un cahier des charges (propriétés mécaniques, physico-chimiques, composition…). C'est à partir de ce moment que l'on a vu le développement d'une multitude d'alliages avec un caractère évolutif de ceux-ci en s'adaptant aux nouvelles connaissances des effets néfastes des composants [22].

A partir du début des années 1970 le prix de l'or a considérablement augmenté ce qui a incité les manufacturiers à commercialiser des alliages précieux contenant moins d'or et plus de palladium. C'est aussi à partir de ce moment là qu'il y a eu un développement très important des alliages semi-précieux, avec des quantités importante de cuivre et d'argent, pour des raisons de coût [43].

Le cours du palladium a connu un pic vers la fin des années 1990 tandis que celui de l'or restait stable, mais en 2004 le prix du palladium est redevenu inférieur à celui de l'or avec un rapport de moitié.

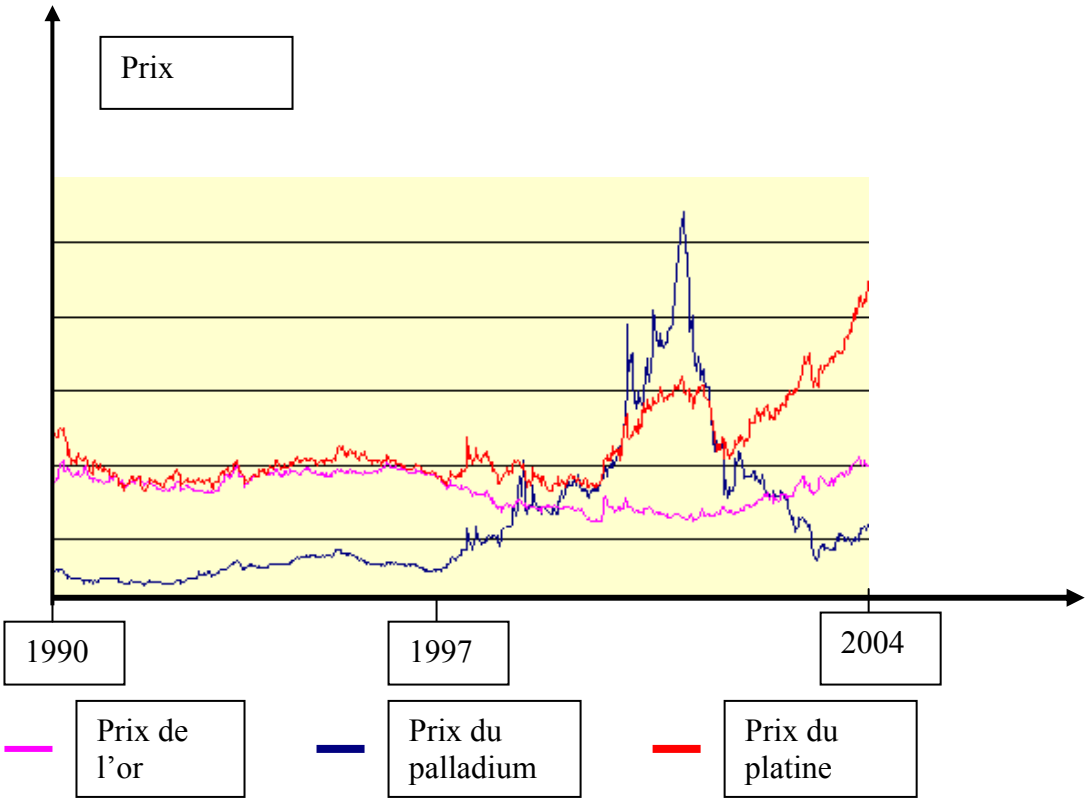


Figure 1 : évolution du prix de l'or, du palladium et du platine de 1990 à 2004 [48]

II DEFINITIONS

2.1 Définition d'un métal

2.1.1 Notion de liaison métallique [4]

Un métal est un assemblage d'atomes liés entre eux grâce à des liaisons métalliques. C'est une forme de liaison très particulière ; en effet elle est caractérisée par une liberté électronique relative (théorie de l'électron libre) : un métal résulte en un réseau d'ions positifs entourés par des orbites électroniques saturées et plongé dans un gaz d'électrons de valence libre, sorte de nuage électronique en mouvement. L'orbite externe des métaux est généralement peu chargée en électrons donc elle aura facilement tendance à les perdre et à prendre la structure d'un gaz rare qui paraît présenter la structure la plus stable. En schématisant cela donne de petites sphères compactes chargées positivement et liées entre elles par une charge négative mouvante et diffuse. La distance entre les ions voisins est de l'ordre de 0.2 à 0.3 nm.

Cette théorie permet d'expliquer les propriétés thermiques, électriques, optiques et mécaniques des métaux.

Les forces répulsives qu'exercent les ions positifs, sont équilibrées par les forces attractives qu'exerce le nuage électronique et comme les forces électrostatiques n'ont pas de direction imposée, cela donne un assemblage compact. Les propriétés plastiques des métaux s'expliquent par le fait que la cohésion des ions positifs peut se conserver malgré certains déplacement de ceux-ci.

2.1.2 Réseaux cristallins [4] [8]

Un métal est un solide cristallisé, c'est a dire qu'on a un arrangement régulier de l'empilement des atomes. Un cristal est caractérise par la répétition périodique et ordonnée d'un motif toujours identique constitué d'atomes, d'ions ou de molécules ; Il est nécessaire de définir quelques termes :

Réseau : étant donnés un point o et trois vecteurs non coplanaires a b et c on appelle réseau l'ensemble défini par om=pa +qb+rc ou p, q et r sont des entiers relatifs. Les vecteurs sont appelés vecteurs de base du réseau et les points m sont les nœuds.

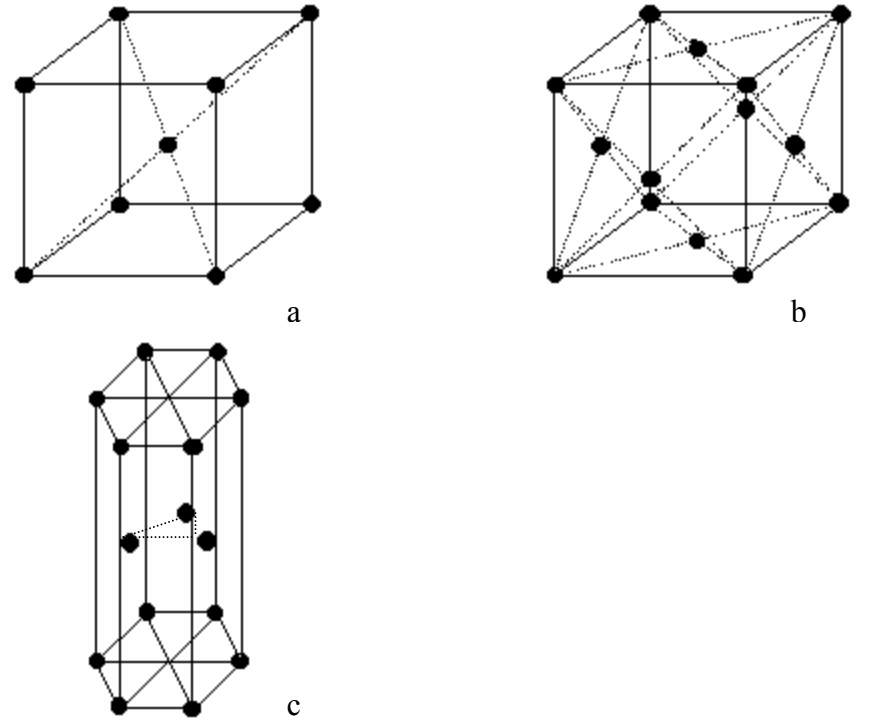
La rangée réticulaire est une droite définie par deux nœuds, sur une telle droite, on trouve une infinité de nœuds espacés d'une distance p appelée paramètre de rangée ; Par tout nœud passe une rangée parallèle à une rangée donnée et de même paramètre que celle-ci.

De la même façon on définit ***les plans réticulaires***.

La maille élémentaire est un polyèdre ayant pour sommets des nœuds du réseau, l'empilement de ces polyèdres peut remplir tout l'espace sans lacunes ni recouvrement . Les arêtes sont des rangées réticulaires et les faces sont des plans réticulaires.

IL existe donc une classification des réseaux cristallins selon la forme de la maille élémentaire. Pour les métaux ils se réduisent pratiquement à trois : cubique à faces centrées (or, argent , platine, cuivre, nickel, palladium cristallisent dans ce système) , cubique centré (chrome et tungstène cristallisent dans ce système) et hexagonal compact (zinc, béryllium cristallisent dans ce système) différant par les longueurs unitaires des axes et leurs angles. Ces trois modèles sont illustrés par la figure 1.

La structure cubique faces centrées ainsi que hexagonale compacte sont considérées comme compactes.



<u>Figure 2</u> : schémas des structures cubique centrée (a), cubique faces centrées (b) et hexagonale compacte (c) d'après BURDAIRON [8]

<u>2.1.3 Défauts cristallins</u> [8]

Ils sont de trois ordres : ponctuel, linéaire et plan.

Dans les défauts ponctuels, il y a les lacunes (absence d'un des ions positifs du réseau qui donne un contraction du réseau), les atomes en position interstitielle (il en résulte un dilatation du réseau) et enfin les atomes en position de substitution.

Les défauts plans sont plus intéressant du point de vue des propriétés mécaniques du métal : les dislocations permettent notamment d'expliquer l'élasticité et la plasticité des métaux.

La propagation des dislocations suppose une structure réticulaire parfaitement régulière et que toute perturbation de cette régularité constitue un obstacle au mouvement de ces dislocations et sans doute les verrouille.

Ces dislocations sont toujours situées dans les plans denses et peuvent se déplacer soit dans leurs plans par glissement sous l'influence de forces extérieures, soit perpendiculairement à leur plan sous l'influence d'une quantité d'énergie très importante.

La théorie des dislocations explique le comportement plastique. Le durcissement au travail, les processus de ramollissement, le rôle de la pureté, s'expliquent aussi par la modification de la densité des dislocations, par leur multiplication ou par leur disposition.

Les défauts plans font intervenir les notions de joints de grains.

Dans un agrégat polycristallin, les cristaux ou grains d'orientations différentes sont séparés par les joints de grains dont la largeur fait 2 à 3 fois la distance inter atomique. Leur dureté est différente, leur point de fusion inférieur, ils sont chimiquement attaqués les premiers et c'est à leur niveau que se produisent les précipitations, les transformations, les recristallisations car la diffusion y est plus rapide. Ils jouent le rôle de barrière au mouvement des dislocations et donc agissent sur la déformation plastique, les propriétés mécaniques et électroniques.

2.2 Définition d'un alliage

2.2.1 Solutions solides [4] [8]

Les propriétés mécaniques des métaux purs sont insuffisantes. C'est pourquoi on a intérêt à allier les métaux. En effet, l'addition d'une impureté dans un métal le durcit, de plus les métaux ont la faculté de former entre eux des solutions solides de concentration plus ou moins étendue.

Si par l'intermédiaire de la fusion deux ou plusieurs métaux forment une phase liquide, après solidification, on obtiendra un alliage appelé solution solide. Les métaux sont la plupart du temps solubles en toutes proportion à l'état liquide ce qui n'est pas le cas à l'état solide. En effet selon leur solubilité réciproque à l'état solide, il faut distinguer les solutions illimitées ou la solubilité réciproque est totale et les solutions solides limitées ou la solubilité réciproque est partielle. Si le réseau du solvant n'est pas changée par le soluté c'est une solution solide primaire et donc secondaire dans l'autre cas [8].

Il existe les solutions solides d'insertion où les atomes dissous occupent les interstices du réseau du solvant, cela implique que l'élément dissous fasse un petit diamètre ce sont souvent l'hydrogène et les non-métaux (B,C,O,N) [4].

Il existe d'autre part des solutions solides de substitution où les atomes étrangers viennent prendre la place de certains atomes du solvant. La structure cristalline ne

varie pas, seuls les paramètres changent selon la quantité de soluté on a des solutions solides désordonnées ou ordonnées.

On prend comme exemple un alliage or-argent ; tous deux ont un réseau cubique à faces centrées et ont un diamètre atomique voisin. Mais dans l'alliage (25% or) toutes les mailles n'ont pas la même proportion en atomes d'or, C'est une solution solide désordonnée [8].

Si on prend un alliage or-cuivre équi-atomique comme deuxième exemple ; au dessus de 450°C ces atomes peuvent être indifféremment or ou cuivre par contre au dessous de 450°C les faces horizontales supérieures et inférieures du cube ne contiennent que du cuivre alors que les atomes d'or sont dans le plan horizontal passant par le centre du cube. On rencontre aussi ce phénomène quand le refroidissement est lent car la diffusion des atomes est facilitée par rapport à une baisse de température brutale [4].

La première structure est désordonnée métastable alors que la deuxième est ordonnée et stable, le passage de la structure désordonnée à ordonnée s'accompagne d'un durcissement [8].

2.2.2 Règles de solubilité [8]

Elles sont regroupées sous le nom de règles de «Hume Rothery »

Règle de dimension des atomes : la solubilité est inversement proportionnelle à la différence de dimension des diamètres des atomes.
Règle de structure électronique : les métaux électroniquement semblables sont plus solubles entre eux.
Règles de valence : des métaux de faible valence dissolvent davantage que ceux de valence élevée.
Règle des structures : des métaux de structure semblable présenteront une grande inter solubilité.

Si toutes les conditions sont réunies, on a toute chance d'avoir une solution solide illimitée. A l'inverse une intersolubilité médiocre donnera soit un mélange mécanique de métaux soit un composé intermétallique.

2.2.3. Le processus de cristallisation

2.2.3.1 Définition [8] [22]

Lors du refroidissement d'un alliage liquide, la cristallisation débute à l'échelle microscopique par la précipitation d'une phase primaire. Les cristaux correspondants peuvent croître librement et ne sont limités que par les plans cristallins qui mettent en évidence la symétrie du système[8].

Dans le cas du refroidissement rapide d'un métal pur, le métal passe par un état de surfusion. La naissance d'un germe et sa croissance dans un métal liquide en surfusion sont exothermiques, la chaleur de solidification se dégage à l'interface et n'est pas immédiatement évacuée . La croissance du germe est due à l'instabilité qui

règne au niveau du front de liquide en surfusion au voisinage immédiat de la particule solide. Le cristal croissant à une température plus élevée que le métal liquide, un plan de croissance uni est alors moins stable qu'une pointe faisant saillie dans le métal liquide en surfusion. En effet, une pointe est caractérisée par une très grande surface relativement à sa masse. De ce fait, la surface de contact entre le cristal et le métal en surfusion devient importante et favorise l'évacuation de la chaleur. Quand une telle pointe apparaît, elle progresse facilement. La croissance débute donc dans une direction aléatoire mais suit préférentiellement une direction perpendiculaire à un plan cristallin d'énergie minimum (maximum de stabilité, empilement plus dense). Il s'ensuit une famille de directions principales pour la croissance du réseau cristallin donné [22].

Un cristal peut arrêter sa croissance de façon temporaire ou définitive par une accumulation de chaleur localement due à sa propre cristallisation ou à la présence d'un cristal voisin en croissance libérant de la chaleur. A ce stade une seconde branche peut se former et croître perpendiculairement à la première : une branche fille vient de naître. L'opération peut alors se répéter sur la branche fille et engendrer une branche petite fille. La terminologie botanique employée pour la description du phénomène est appelée dendritique [22].

Au fur et à mesure que les cristaux croissent, leurs limites se rapprochent et leur développement s'en trouve gêné. Finalement, ils se touchent avec le plus souvent une surface de séparation irrégulière.

2.2.3.2 Cas d'un métal [8]

Pour un métal pur ou en l'absence de ségrégation cristalline, nous ne pouvons reconnaître la structure dendritique sur une surface polie. L'examen microscopique d'une surface polie et attaquée ne révèle en général rien d'autre que les limites de ces cristaux. En coupe ces limites sont appelées joints de grains.

Puisque la solidification se termine aux joints de grains , il s'y produit nécessairement des défectuosités de l'empilement atomique. Ces régions défectueuses ont une énergie interne considérable et si les conditions le permettent (température et temps) cet état se modifiera par polygonisation grâce à la diffusion. Les joints de grains seront le site privilégié des attaques de l'environnement extérieur.

2.2.3.3 Cas d'un alliage

2.2.3.3.1 Etude microscopique [15] [22]

Dans un alliage, il est possible de voir des différences de concentration d'un certain élément dans une même phase en cours de solidification. Ce phénomène est appelé ségrégation mineure. En fait, le refroidissement est trop rapide pour que l'on puisse se considérer dans les conditions d'équilibre entre la solution solide et la solution liquide. Il n'y a donc pas d'homogénéisation parfaite par diffusion et la composition de la solution solide est hétérogène. Considérons maintenant la formation de dendrites dans ces conditions. La diffusion étant imparfaite, dans une

solution solide les premiers cristaux précipitent à une composition riche en éléments de haut point de fusion (A) tandis que se déposent à une température plus basse des éléments d'une composition différente, moins riche en A ; ainsi lorsque les cristaux primaires se développent librement sous forme de dendrites au sein du liquide, il est clair que la région axiale est plus riche en A et que l'autre constituant se concentre dans les couches externes des dendrites et surtout dans les régions inter dendritiques solidifiées les dernières. Malgré une certaine diffusion, il subsiste toujours un gradient de concentration que l'on peut souvent mettre en évidence par des essais métallographiques. La ségrégation mineure peut être mise en évidence par attaque chimique. Si la diffusion est incomplète, la fin de la solidification est reportée vers des températures plus basses, de sorte que dans le cas des alliages complexes des impuretés désormais concentrées peuvent causer l'apparition d'une ou plusieurs phases supplémentaires disposées entre les dendrites. Ainsi contrairement au diagramme indiquant une solution solide, la structure même de l'alliage devient hétérogène.[22]

Exemple de ségrégation mineure [15]

Deux alliages sont comparés :

Alliage	Au	Ag	Cu	Pd	Pt	Zn	Solidus	liquidus
Aurix	65%	20%	9.5%	3%	1.5%	1%	910°C	955°C
Aurosa	20%	43%	15%	20%	0%	2%	914°C	1000°C

Le cuivre est plus soluble dans la solution liquide que dans la solution solide. De ce fait, pendant la cristallisation il va être rejeté dans la phase liquide, quand la solidification sera terminée le cuivre se retrouvera plus dans les espaces inter dendritiques que dans les dendrites. Dans les deux alliages les dendrites sont riches en argent et palladium, les espaces inter dendritiques sont riches en cuivre alors que l'or et le zinc sont également repartis. La différence entre les deux est le taux de ségrégation plus fort pour aurosa, ceci est du à son haut point de fusion et sa fourchette plus grande entre liquidus et solidus. Un taux de solidification plus bas entraîne une diffusion plus importante des éléments alliés et donc la ségrégation.

2.2.3.3.2 Etude macroscopique [8] [22]

Au niveau macroscopique, la cristallisation du métal s'effectue dans un creuset au laboratoire de prothèse.

Dans ce cas on admet qu'il y a un gradient de température. Si on s'intéresse au métal liquide de la paroi du creuset jusqu'au centre les cristaux sont de forme et d'orientation différentes. Immédiatement après la coulée dans le creuset froid, une couche de métal se solidifie contre la paroi ; la grande différence de température entre le creuset et le métal liquide induit une surfusion importante du métal, et donc par conséquent un grand nombre de germes stables (germination spontanée). Il se forme alors sur le pourtour de la lingotière une zone à cristaux nombreux, petits et

non orientés. Au fur et à mesure qu'augmente l'épaisseur de la couche solidifiée, le gradient de température diminue et la surfusion du front de cristallisation diminue fortement. La baisse de surfusion provoque un ralentissement de la vitesse de germination. Cependant le gradient de température étant encore très intense, la cristallisation devient basaltique. Cela signifie que les cristaux en croissance sont moins nombreux et que leur front de cristallisation se propage plus longtemps vers le centre du creuset plus chaud ; Nous obtenons des cristaux allongés et dirigés vers le centre.

Une troisième étape peut succéder à la zone basaltique, il apparaît alors une zone centrale non orientée. Suite à une mauvaise évacuation de la chaleur vers l'extérieur, la température du métal s'homogénéise, la cristallisation basaltique cesse avec l'atténuation du gradient de température. Nous avons alors une solidification très lente, non dirigée pratiquement sans surfusion : cristallisation grossière sans orientation. Plus le diamètre du creuset est important, plus ce phénomène est important. Cette hétérogénéité au niveau macroscopique est appelée ségrégation majeure [8].

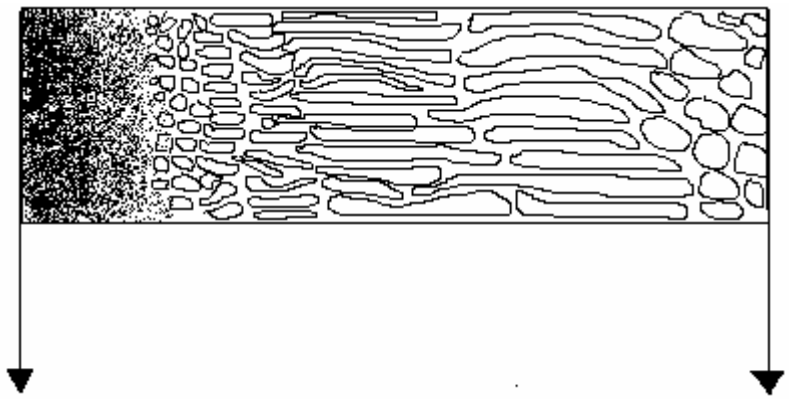


Figure 3 : représentation de la cristallisation d'un métal au niveau macroscopique

La ségrégation majeure apparaît surtout dans les cas où la lingotière est métallique ; Quand le creuset est un matériau réfractaire (ceux utilisés par les techniciens au laboratoire) leur conductibilité thermique étant faible, il n'y a pas de cristallisation basaltique. De plus la petite taille des pièces métalliques à couler fait donc que la cristallisation est sensiblement homogène, les pièces coulées sont alors isotropes, ce qui est un grand avantage [22].

2.3 Les alliages précieux

2.3.1 Classifications [8] [36] [32]

La première classification est celle de l'ADA (American Dental Association) spécification numéro 5, elle divise les alliages précieux en quatre types selon leur dureté et leur domaine d'application .La première date de 1966.

Type I mou 50<VHN<90
Type II moyen 90<VHN<120
Type III dur 120<VHN 150
Type IV extra-dur 150<VHN< …
Pour ce qui est des indications, le premier type est utilisé dans les classes III incisive ou classe V au collet.
Le deuxième type sera utilise pour les inlays de tous types et les reconstitutions unitaires.
Le troisième type servira pour les couronnes et travées de longue portée inlays et onlays , moyens d'ancrage de bridge.
Le type IV étant attribué à la confection de châssis coulés , barres linguales et crochets coulés [8].

La deuxième classification est la norme ISO 1562 (effective en 1976) attribuée aux alliages dentaires à couler et contenant une teneur en métaux précieux (or et métaux de la mine du platine) supérieure à 75%. Ils constituent une catégorie homogène en composition.

En 1989 apparaît la seconde version de l'ADA remplaçant la première : le mot or a été effacé, on parle de métaux précieux. De plus elle insère des termes tels que la toxicité, résistance à la corrosion, propriétés mécaniques et physiques .

Un an après cette classification, une nouvelle norme ISO est introduite : ISO 8891, attribuée aux alliages dentaires à couler contenant une teneur en métaux précieux comprise entre 25 et 75%. Malgré les proportions, limitées en métaux additionnels, on peut distinguer trois catégories d'alliages selon leur proportions en or et en argent : les alliages base or , base argent ou base or-argent [36].

La nouvelle ADA et L'ISO 8891 sont équivalentes dans le sens où elles incorporent des notions qui apparaissent au fil des années grâce à la meilleure connaissance des matériaux : la toxicité, la corrosion par exemple. De même, toutes deux ne s'intéressent pas aux alliages précieux à usage céramo-métallique.

normes	Iso1562	Iso8891			Iso9693		
classe d'alliage	Base au	Base au	Base Au-Ag	Base Ag	Base au	Base Au-Pd	Base Pd
Au	>75	60 à 70	30 à 50	30	>75	46 à 60	5
Pt, Pd	4 à 6				10 à 20	25 à 40	75 à 80
Ag	8 à 10	15 à 25	40 à 60	50 à 60		5 à 20	4
Cu	10	Exempt ou 11	Exempt ou 11	11			6
In, Ga						4 à 10	10

Il faut attendre la norme ISO 9693 qui s'intéresse aux alliages précieux dont la teneur en métaux précieux doit être supérieure ou égale a 75%. On distingue les alliages base or , base or-palladium ou base palladium [32].

Tableau 1 : classification des alliages selon le pourcentage en poids des principaux composants

2.3.2 Eléments constitutifs et leurs intérêts dans l'alliage [8] [22] [36]

2.3.2.1 Le palladium

On peut considérer que la totalité des alliages précieux contient du palladium et une grande majorité plus de 30 %. Le palladium remplace le platine qui est cinq fois plus cher et qui a des qualités voisines. Il a un pouvoir blanchissant important : 5% de palladium confère à un alliage d'or sa couleur blanche. Il y a décroissance linéaire de la taille des grains avec l'augmentation de la proportion de palladium, et augmentation de la température de fusion de l'alliage, ainsi qu'une diminution du coefficient d'expansion thermique. La résistance à la traction, la dureté, la rigidité, et le module d'élasticité augmentent avec la proportion de palladium notamment à partir de 30% en poids. Le palladium augmente la résistance à la corrosion, et contribue à réduire la sulfuration de l'argent, cause du ternissement de l'alliage [22] [36].

Quand la teneur en palladium est supérieure à 35% en poids, il y a augmentation de la température de fusion et élargissement du domaine des températures de solidification, ce qui peut entraîner des défauts de remplissage du revêtement lors de la coulée. Le palladium dissout facilement l'oxygène, le carbone, et l'hydrogène à haute température d'où un risque de fragilité par la formation de porosités. L'oxygène dissous provoque une oxydation interne de certains éléments de l'alliage tels l'étain et l'indium. Le palladium ne participe pas à la formation de la liaison métal céramique car ses oxydes sont instables à haute température [22].

2.3.2.2 L'argent

L'argent ne présente un intérêt que d'un point de vue économique, et ne doit figurer qu'en petite quantité dans les alliages palladiés car ce métal provoque un verdissement de la céramique. Une faible proportion d'argent (5%) permet d'augmenter le coefficient de dilatation thermique de l'alliage ainsi que sa coulabilité, sans nuire à la teinte de la céramique. A partir de 45%, l'argent engendre, de plus, un ternissement de surface qui se traduit par un effet esthétique défavorable, voire même par une inflammation locale des muqueuse. Ce métal augmente légèrement la dureté de l'alliage, et possède un fort effet blanchissant, il assure la ductilité dans les alliages Pd-Ag [22].

A l'état liquide, l'argent absorbe aussi l'oxygène de l'air qu'il rejette au cours de la solidification de l'alliage (phénomène appelé rochage de l'argent), ce qui peut engendrer des porosités. Les oxydes d'argent, instables à haute température ne participent pas à la liaison céramo-métallique. Les alliages à forte teneur en argent présentent une résistance à la corrosion inférieure à celle des alliages à plus faible teneur, ou n'en contenant pas du tout [36].

2.3.2.3 Le cuivre

Il donne à l'alliage sa couleur rougeâtre. Présent en faible quantité dans les alliages d'or (moins de 2%), où il pose des problèmes de liaison et de coloration de la céramique, nous le retrouvons en quantité plus importante (jusqu'à 14.5%) dans les alliages palladiés à haute teneur en palladium, où ces problèmes n'apparaissent pas. Le cuivre, présent à des teneurs avoisinant 10% en poids dans un alliage Au-Pd-Ag, diffuse dans l'opaque sur des distances importantes (au delà de 100 microns). Dès lors que sa teneur est supérieure à 10% en poids, la présence de platine compense les effets indésirables du cuivre tels que la diminution de la résistance à la corrosion. La présence de cuivre dans les alliages Pd-Ag aboutit à la formation d'une structure hétérogène à deux phases qui favorise la formation des sulfures d'argent et donc le ternissement et la corrosion [22].

2.3.2.4 L'or

C'est le plus malléable et le plus ductile des métaux, propriété qu'explique une structure dans laquelle les plans de glissement sont nombreux. De tous les métaux l'or est le moins électropositif, il en résulte une faible réactivité chimique et donc une grande résistance à la corrosion. Lorsque la teneur d'or est supérieure à 60% l'alliage possède les mêmes propriétés que le métal. La taille des grains s'accroît de façon linéaire avec la proportion d'or dans l'alliage. Il confère à l'alliage sa couleur jaune [8].

2.3.2.5 L'étain

Il est de couleur blanche, permet un durcissement de l'alliage. Il abaisse la température de fusion de l'alliage et ses oxydes participent à la liaison métal-céramique en diffusant jusqu'à 50 microns au sein de l'opaque. Il permet d'accorder l'alliage en dilatation avec la porcelaine ; il présente une grande affinité pour le cuivre, l'indium, le palladium, ce qui peut amener à la formation de mélanges biphasés ou composée inter-métalliques. Dans les alliages à haute teneur en palladium, l'étain possède la faculté de dissoudre une grande quantité d'oxygène, ce qui entraîne la formation d'oxydes d'étain en profondeur (50 à 100 microns) [8].

2.3.2.6 Les autres métaux d'addition

Le zinc blanchit les alliages, les désoxyde, les durcit en association avec le platine.

L'iridium, le ruthénium et le rhodium sont des éléments de germination et des affineurs de grains, ils sont très résistants à la corrosion.

Le gallium et l'indium abaissent le point de fusion de l'alliage, mais sont très oxydants. L'indium est utile à la liaison céramo-métallique en formant des oxydes stables à la température de cuisson de la céramique, de plus il permet d'ajuster, en l'augmentant, le coefficient de dilatation thermique de l'armature à celui de la céramique [22].

III Propriétés des alliages précieux

	Alliages dentaires précieux à couler				Alliages dentaires précieux pour usage céramo-métallique		
Normes	Iso1562	Iso8891			Iso9693		
Classe d'alliage	Base Au	Base Au	Base Au-Ag	Base Ag	Base Au	Base Au-Pd	Base Pd
Module d'élasticité (Mpa)	95-100	95	95-100	100	100	115-125	120
Limite d'élasticité (Mpa)	600-700	500-800	430-530	450	300-500	430-650	525-725
Allongement à la rupture (%)	12	8	16	14	6-14	15-25	17-34

3.1 Propriétés mécaniques

Tableau 2 :propriétés mécaniques des alliages précieux [36]

3.1.1 Les essais mécaniques : intérêt et classification [6] [8] [31]

Les essais permettent d'étudier les lois physiques qui régissent le comportement mécanique des divers matériaux et de constituer à ce titre un outil de recherche très efficace. Ils doivent reproduire le mieux possible les conditions d'emploi prévues d'un matériau particulier, sous une forme simplifiée et normalisée.
Ils permettent de déterminer si l'alliage est conforme aux propriétés requises.

Les essais mécaniques se divisent en deux grands groupes : le premier comporte les essais qui ne dépendent pas directement du temps de façon fondamentale, c'est à dire : les essais de traction ou de compression, de dureté et de résilience.

Le deuxième groupe rassemble les essais où le temps est un facteur principal : les essais de fluage, de fatigue, de frottement intérieur [31].

3.1.1.1 Rigidité, élasticité, ténacité, ductilité

3.1.1.1.1 Essai de traction

C'est le procédé expérimental le plus largement utilisé, il permet l'étude détaillée des propriétés mécaniques de base et il est à l'origine de la plupart des connaissances actuelles.
C'est un essai statique de courte durée qui permet de déterminer la courbe contrainte-déformation, cet essai est fondé sur le fait qu'une éprouvette soumise à un effort de traction se déforme et s'allonge dans le sens de l'effort. Les dispositifs déterminent la loi d'allongement (ε) en fonction de l'effort exercé (σ) à chaque instant [31].

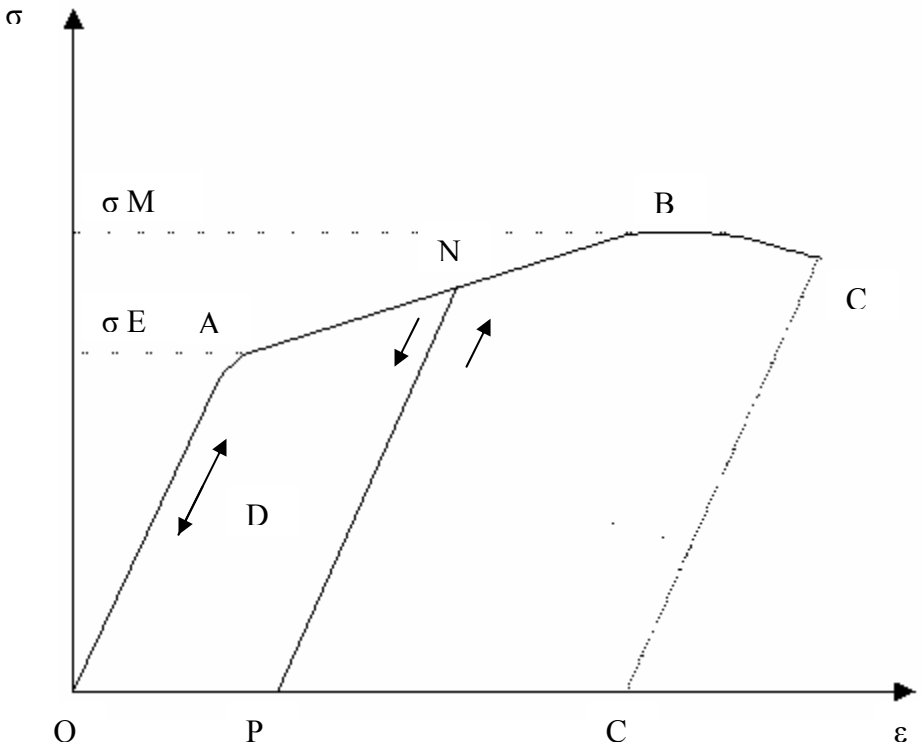


Figure 4 : courbe de traction [8] [31]

La courbe de traction permet de visualiser les trois stades de déformation [8] :
- la déformation élastique représentée par la portion OA
- la déformation plastique représentée par la portion AB
- la striction représentée par la portion BC

Le premier stade est celui pendant lequel, pour des déformations faibles, l'effort exercé croit proportionnellement à la déformation. Si la déformation cesse, l'éprouvette reprend ses dimensions initiales. Le module d'élasticité est le coefficient angulaire de la droite OA, il traduit la rigidité du matériau et s'exprime en Pascal [31].

Le deuxième stade correspond à l'augmentation de la déformation lorsque la charge dépasse une certaine valeur (σ E ou charge limite élastique), l'effort n'est plus proportionnel à la déformation et lorsqu'il cesse l'éprouvette ne reprend pas ses dimensions initiales. La pente AB traduit donc l'élasticité du matériau [31].
Il faut noter un phénomène important qu'est l'écrouissage : après déformation permanente et retour au repos, l'éprouvette acquiert une nouvelle limite élastique supérieure à la limite élastique initiale. Sa limite élastique est plus grande mais son allongement à la rupture est diminué.

Le troisième stade résulte de la poursuite de la déformation, un étranglement se produit à un instant donné, l'effort passe par un maximum (σ M) puis se met à décroître. Enfin, si la déformation se poursuit, l'effort continue à diminuer puis l'éprouvette se rompt sous un charge inférieure à σM, c'est la striction. La résistance à la traction se traduit par la valeur σM et est appelée ténacité et s'exprime en Pascal. La capacité de déformation plastique d'un matériau s'appelle la ductilité : on la définit par l'allongement pour cent total après rupture A%, lequel est la somme de l'allongement réparti dans la longueur de l'éprouvette et l'allongement localisé au voisinage de la striction [8].

$$A\% = \frac{Ls-Lo}{Lo}$$

3.1.1.1.2 Application aux alliages précieux [8]

De façon générale les alliages précieux sont ceux dont les caractéristiques mécaniques sont les plus faibles comparées aux autres alliages utilisés en restauration prothétique dentaire.

Si on s'intéresse aux alliages haut titre d'or, ce sont les moins résistants : plus il y a d'or, plus le module d'élasticité, plus la limite élastique, plus la résistance à la rupture sont faibles et par contre la ductilité est diminuée quand on diminue la teneur en or. Par exemple pour les alliages d'or de type I, II, III et IV de l'ADA la limite élastique passe de 85 a 585 Mpa du type I au type IV, et la résistance à la rupture passe de 200 à 790 Mpa. Ces valeurs restent très inférieures aux alliages Ni-Cr par exemple. L'or confère à l'alliage une grande ductilité, qualité mise à profit lors du brunissage qui permet une adaptation parfaite, d'un inlay par exemple, aux parois de la cavité. Le cuivre, le palladium, le platine alliés à l'or augmentent la rigidité du matériau. L'addition d'argent augmente la ductilité de l'alliage.

Pour les alliages à usage céramo-métallique, en général, ils évitent le cuivre et l'argent en faveur du platine et du palladium. La haute teneur en palladium confère une plus grande rigidité, l'étain et l'indium durcissent la matrice cubique faces centrées car ils présentent des rayons métalliques nettement supérieurs à ceux de l'or et du palladium, ce qui provoque une déformation élastique du réseau de la matrice. Ces zones de contrainte élastique s'opposent au mouvement des dislocations et augmentent la rigidité

3.1.1.2 Dureté

3.1.1.2.1 Essais de dureté [8]

La dureté caractérise la résistance qu'un corps oppose à la déformation locale, sous charge. Il y a autant de duretés que de méthodes de mesure. La méthode consiste à faire pénétrer sous une certaine charge un corps déterminé appelé « pénétrateur » dans la substance à étudier et à repérer, après cessation de la charge, la pénétration, la profondeur de l'empreinte ou une grandeur qui en est fonction.

La dureté Brinnel utilise une bille d'acier comme pénétrateur, la dureté Vickers un diamant base carrée dont les faces latérales opposées font un angle de 136° entre elles. La dureté Rockwell utilise soit une bille acier , soit un cône de diamant dont l'angle au sommet fait 120°. La dureté Knoop fait intervenir une pyramide de diamant à base losangique très allongée dont l'angle aigu fait 16°. Ce sont les quatre principales méthodes, il existe autrement l'essai du micro dureté Vickers, la dureté Mohs et la dureté Shore.

Les duretés Brinnel et Vickers sont équivalentes pour des duretés inférieures à 300, ce qui est le cas de presque tous les matériaux utilisés en art dentaire.

Biomateriaux	**Dureté knoop**
Résine acrylique	12-16
Composite	30-55
Plâtre pierre	24-60
Ciment oxyphosphate	40-60
Dentine	65
Amalgame	50-90
Email	300
Stellite	360
Alliage d'or type I	55

Tableau 3 : dureté de différents biomatériaux

3.1.1.2.2 Application aux alliages précieux

Comme pour la rigidité, la dureté est fonction décroissante de la teneur en or. Les alliages de type I de l'ADA sont mous tandis que le type IV est dit extra-dur. Il en résulte une faible résistance aux forces occlusales surtout pour les couronnes coulés avec une alliage haut titre d'or (photo 1)

Perforation de la couronne due aux forces occlusales répétées

Déformation de la partie cervicale due à la dépose de la couronne avec un arrache-couronne

Photo 1 : représentation de l'usure d'une couronne en or

3.1.1.3 La résilience [31]

L'essai de résilience consiste à rompre d'un seul coup une éprouvette entaillée en son milieu et reposant sur deux appuis. En effet, il arrive que le matériau casse sans qu'il y ait eu une déformation notable, c'est ce qu'on appelle la rupture fragile. L'aptitude d'un métal à ne pas se rompre par fragilité s'appelle la résilience et est mesurée par l'énergie nécessaire pour provoquer la rupture de l'échantillon. La résilience, quoique traduisant l'interférence de phénomènes complexes, donne cependant des renseignements intéressants car elle est sensible à la pureté, l'anisotropie, et à la dimension des grains. C'est un phénomène qui touche peu les alliages, mais qui par contre est très important à connaître quand il s'agit de la céramique.

3.1.1.4 La fatigue [8] [31]

On appelle fatigue ou endommagement par fatigue la modification des propriétés des matériaux consécutive à l'application de cycles de contrainte répétés. Plus l'alliage se fatigue plus on voit apparaître des micro fissures dont le point de départ est un amorçage dû à une déformation plastique localisée. Les fissures se produisent donc en des points où il existe une concentration de contraintes. Les fissures évoluent jusqu'à la rupture qui dépend de la nature du matériau, de la température, du mode de sollicitation, et de la vitesse d'application des contraintes.
La rupture fragile est imprévisible et complexe, elle dépend de [8] :

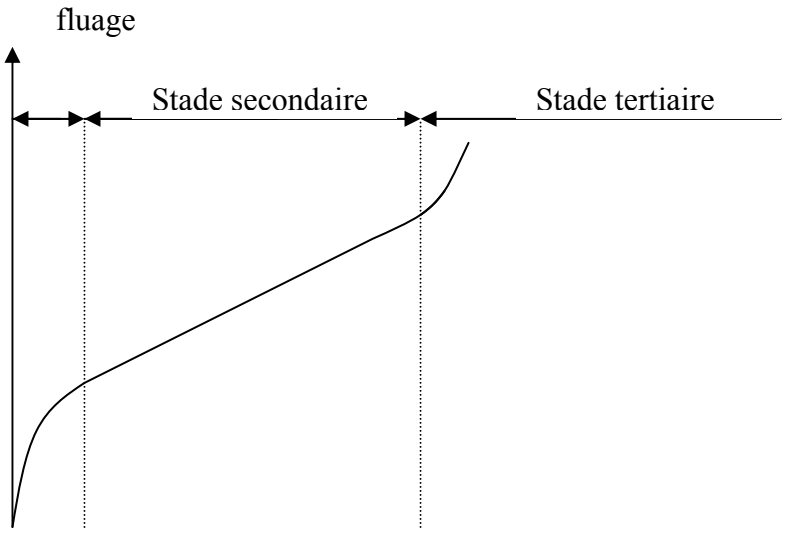
-la forme des pièces
-la dimension des pièces
-l'état des surfaces
-les contraintes internes
-la fréquence des efforts
-les efforts antérieurement subis
-l'influence du milieu qui baigne l'éprouvette

Il faut retenir que ces phénomènes de fatigue sont dus au fait que l'échantillon n'est pas isotrope et que les contraintes appliquées sur celui-ci ne le sont pas non plus. Par conséquent, une pièce coulée la plus homogène possible, la mieux polie possible et la mieux équilibrée en bouche aura moins de chance de se rompre par fatigue [31].

3.1.1.5 Essai de fluage [8] [31]

Dans la déformation permanente, l'éprouvette après avoir subi un effort unitaire supérieur à sa limite élastique, prenait un allongement déterminé. Mais si l'effort est prolongé et que, de plus l'éprouvette est portée à température élevée, un nouveau phénomène apparaît : la déformation visqueuse.

La limite élastique baisse, avec le temps et l'éprouvette s'allonge : on dit qu'elle flue et ce fluage continue après la contrainte. Le fluage est une déformation lente, progressive et irréversible.
La vitesse de déformation a un rôle sur le fluage [31].



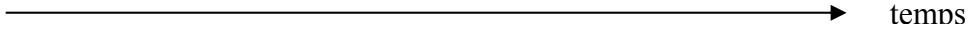


Figure 5 : évolution du fluage au cours du temps [8]

La première période correspond au fluage primaire pendant laquelle la vitesse de fluage est constamment décroissante.
La deuxième période présente une vitesse de fluage constante.

La troisième période présente une augmentation de la vitesse de fluage pouvant se terminer par la rupture par apparition de cavités internes dans le matériau. Il se produit simultanément deux processus antagonistes : la consolidation (ici par écrouissage) et la restauration. La température a un rôle tout aussi important, à basse température, on a un fluage faible (fluage logarithmique). Au dessous d'une température limite inférieure, le fluage s'annule progressivement. Au dessus, les vitesses de fluage augmentent et la rupture peut survenir plus rapidement que prévu

	Alliages dentaires précieux à couler				Alliages dentaires précieux pour céramo-métalliques		
Normes	Iso1562	Iso8891			Iso9693		
Classe d'alliage	Base Au	Base Au	Base Au-Ag	Base Ag	Base Au	Base Au-Pd	Base Pd
densité	15.5	14	12	10.7	18.5	14	11.5

[8].

3.2 Propriétés physiques [8] [24] [27] [36] [45] [46]

Tableau 4 : propriétés physiques des alliages précieux [36]

3.2.1 Densité

Le platine est le plus dense de métaux alliés (21.3), mais ce n'est pas lui qui joue le plus sur la densité globale de l'alliage si l'on se réfère aux les proportions dans lesquelles il est utilisé. Par contre l'or (18.3) et le palladium (12) sont les métaux dont les proportions vont beaucoup influencer la densité de l'alliage précieux. L' augmentation de la teneur en palladium d'un alliage entraîne une diminution du prix soit par effet direct de substitution de l'or par le palladium moins cher, soit par effet indirect par diminution de la densité [36].

3.2.2 Structure des alliages précieux

3.2.2.1 Structure des alliages précieux non destinés à la technique céramo-métallique

La structure des alliages d'or est variable selon qu'on la considère à l'état brut coulé ou après traitements thermiques de durcissement. A l'état brut de coulée, c'est une solution solide désordonnée dont la structure dendritique est caractéristique de l'état de coulée, les grains sont équiaxes, généralement gros sauf si de l'iridium ou du ruthénium sont ajoutés en faible quantité. Ces deux éléments jouent un rôle de germinateur en augmentant le nombre de grains qui seront plus fins [8].

Certains n'ont pas besoin de traitement thermique après coulée, un simple refroidissement lent permet une diffusion ainsi qu' une homogénéisation ou durcissement.

Structure après traitements thermiques

application à un alliage Au-Ag-Cu-Pt

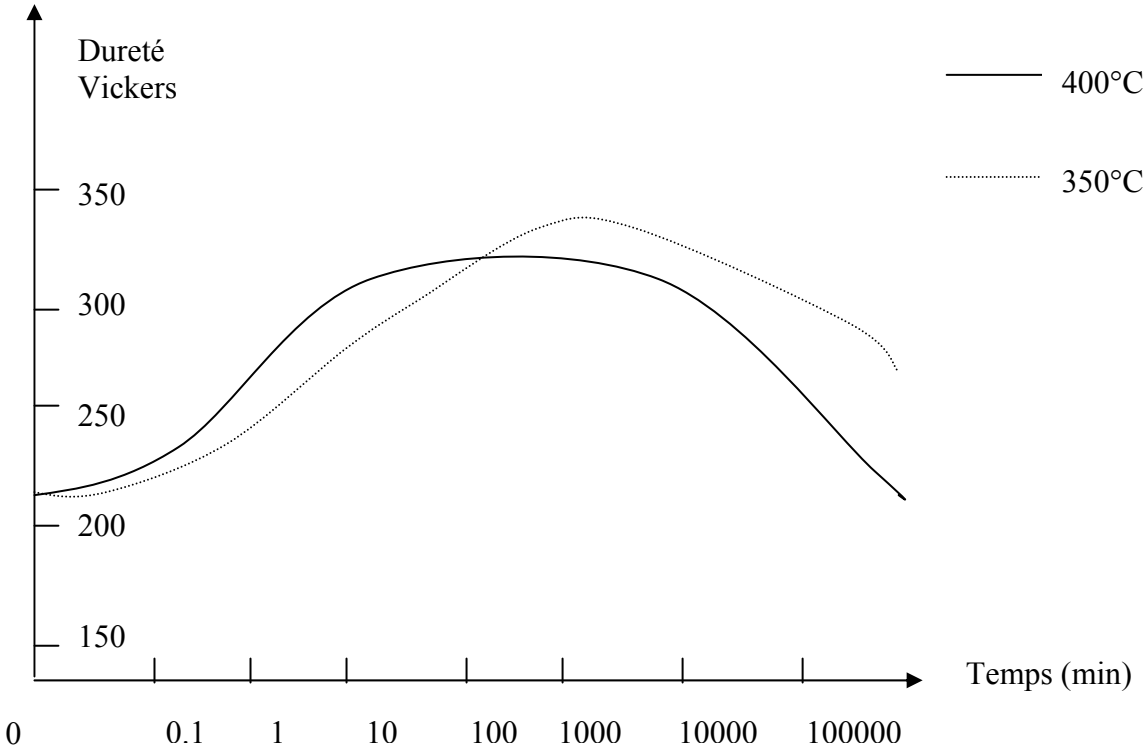


Figure 6 : mise en évidence du rôle des traitements thermiques sur les propriétés mécaniques d'un alliage Au-Ag-Cu-Pt [27]

Le test utilise un alliage de composition suivante :

-65.5% d'or
-14% d'argent
-10% de cuivre
-8.5% de platine

La dureté de l'alliage augmente avec un maximum qui arrive plus vite à plus haute température. Ensuite la dureté diminue lentement pour enfin chuter.

Il y a en fait apparition d'une phase ordonnée type Au-Cu développée au dépends de la solution solide désordonnée.

Sur le plan atomique, au dessus de 400°C par exemple, les atomes d'or sont hasardeusement disposés occupant indifféremment les sommets et les centres des faces de la maille cristalline de structure cubique faces centrées. Au dessous de 400°C, les atomes d'or viennent occuper les centres des faces du cube et les atomes de cuivre les sommets, ce qui provoque un tassement de la maille et la structure devient quadratique [8].

Sur le plan cristallin cela se traduit par un durcissement important. Ainsi dans les alliages ternaires Au-Ag-Cu la phase ordonnée Au-Cu se développe après l'apparition au sein de la matrice de deux phases distinctes, l'une solution solide d'or riche en argent et l'autre solution solide d'or riche en cuivre.

Le début du durcissement semble dû à la formation de la surstructure Au-Cu. Mais, la grande partie du durcissement serait due à la formation d'un précipité cohérent aux joints de grains. Ce précipité a une structure lamellaire composée de la surstructure ordonnée Au-Cu et d'une phase riche en argent. Les valeurs de dureté basses après un long temps de traitement thermique sembleraient dues à l'épaississement du précipité.

L'épaississement conduit à une réduction de la surface au niveau de l'interface avec l'autre lamelle, ce qui amène une diminution de la dureté par relâchement de la tension au niveau des lamelles adjacentes .

L'épaississement arrive plus vite que la croissance des précipités dans l'intérieur du grain vers les joints de grains [27].

Application à un alliage Au-Ag-Cu-Pt-Zn-In-Ir

Le principe est presque le même que précédemment à quelques différences près. Pendant le traitement thermique, deux phases : l'une riche en or et l'autre une structure ordonnée (Pt3-Zn) de structure cubique faces centrées vont réagir ensemble pour donner 3 phases. La transformation donnera une phase $\alpha 1$, une phase $\alpha 2$ et une phase β qui est une phase ordonnée Pt-Zn de structure quadratique. Le durcissement serait du à la précipitation de cette phase ordonnée dans la matrice $\alpha 1$. Le ramollissement qui arrive ensuite serait du à l'épaississement de ce précipité avec une consommation de la phase $\alpha 2$ [24].

Application à un alliage Au-Ti

La recherche se dirige de plus en plus vers l'utilisation de titane, un métal non toxique, très résistant aux attaques acides et chlorées et compatible avec les tissus humains. En l'alliant à l'or, le but est d'obtenir un alliage avec une meilleure biocompatibilité. L'alliage étudié est composé de 88.4% d'or et de 11.6% de titane.

La dureté brute de coulée est faible : aux environs de 50 Vickers, après traitement thermique, elle monte au maximum à 200 Vickers. Le durcissement semblerait dû à la précipitation d'une phase ordonnée Au4-Ti dans la matrice [24].

3.2.2.2 Structure des alliages précieux destinés à la technique céramo-métallique

Structure à l'état brute de coulée

Les alliages précieux quoique de composition très voisine peuvent avoir des structures brutes de fonderie différentes.

Un alliage Au-Pd-In (céramzyl par exemple) aura une structure dendritique à gros grains (taille supérieure à 300 microns) avec un rejet d'indium et d'or vers les espaces interdendritiques.

Un alliage Au-Pd-In-Ru aura lui une structure cellulaire à petits grains (50 microns) due à la présence de ruthénium jouant un rôle de germinateur.

Un alliage Pd-Ag In-Sn (arpal par exemple) présente une structure dendritique à gros grain (4 mm en moyenne) avec d'énormes porosités et une ségrégation considérable de l'argent, ils sont susceptibles d'entraîner une coloration inacceptable de la céramique.

Quant aux alliages Pd-Sn-Ga-Ru, ils montrent une structure cellulaire (inférieure à 50 microns) avec des petits précipités dans les espaces intercellulaire [8].

Structure après traitement thermique

Pour le ceramzyl et l'opal, après un recuit simulant le cycle de cuisson de la céramique suivi d'une trempe, ils présentent tous deux une bonne homogénéité et un affinement du grain.

Pour le cerapal, l'alliage devient hétérogène après traitement thermique : on note une ségrégation du gallium aux joints de grains, ce qui pourrait avoir une incidence sur la tenue mécanique de l'alliage [45] [46].

3.3 Propriétés thermiques

3.3.1 Conductibilité thermique

Tableau 5 : propriétés thermiques des alliages précieux [36]

La conductibilité thermique est due aux transferts d'électrons dans l'alliage et secondairement à la vibration du réseau. Pour les alliages précieux, elle est en moyenne de 250 W/m.K, ce qui est 500 fois celle de la dentine, 250 fois celle de l'émail et 10 fois celle de l'amalgame[8].

Cette grande conductibilité peut poser des problèmes quand l'élément est posé sur une dent vivante par exemple, il est donc conseillé pour un inlay ou un onlay d'utiliser un CVI en fond de cavité qui peut en plus servir à éliminer les contre-dépouilles présentes après préparation s'il y en a.

3.3.2 Dilatation thermique [8] [36]

Il y a variation dimensionnelle de l'alliage sous l'effet du changement de température. Cela s'explique par le mouvement des atomes de leur position d'équilibre vers des positions asymétriques, dû à l'énergie thermique qui vient bouleverser l'équilibre entre forces répulsives et attractives présentes dans l'alliage. Le degré de dilatation est fonction des forces de liaison entre les atomes. Pour comparer les différents matériaux on utilise le coefficient linéaire de dilatation thermique [8].

Dent : 11.4.10-6 C-1
Amalgame : 25.10-6 C-1
Résine : 81.10-6 C-1
Céramiques : 13.10-6 C-1
Or pur : 14.3.10-6 C-1
Alliages d'or : 18-19.10-6 C-1

	Alliages dentaires précieux à couler				Alliages dentaires précieux à usage céramo-métallique		
Normes	Iso1562	Iso8891			Iso9693		
Classe d'alliage	Base Au	Base Au	Base Au-Ag	Base Ag	Base Au	Base Au-Pd	Base Pd
Intervalle de fusion (°C)	880-940	860-910	910-990	960-1030	1080-1200	1140-1280	1120-1260
Température de coulée (°C)	1000	1000	1100	1200	1350	1450	1450
C.E.T					13-15x10-6 .C-1		

Alliages précieux pour céramique : entre 13 et 15.10-6 C-1

Pour le métal, le problème n'est pas trop d'accorder le coefficient à celui de la dent car ils sont assez proches tous les deux.

Il faut faire plus attention à la compatibilité alliage précieux-céramique, c'est pour cela qu'il faut un dosage adéquat des différents métaux. Tout ceci pour éviter les conséquences du fluage.

Des additions de platine et de palladium augmentent le phénomène de dilatation alors que des additions de zinc et d'indium le diminuent [36].

3.3.3 Intervalle de fusion [36]

Pour un métal, on parle de point de fusion : point où l'énergie thermique contenue à l'intérieur de la structure est juste suffisante pour rompre les liaisons qui maintiennent les atomes à l'état condensé.

Le point de fusion est constant pour chaque métal pur considéré.

Métaux	Au	Pt	Pd	Ag	Cu	Zn	Ir	Ru	Sn	In
températures	1064.4	1769	1554	961	1083	419.5	2447	2310	232	156.4

Tableau 6 : point de fusion de différents métaux constitutifs d'alliages dentaires précieux [36]

Pour les alliages, on parle d'intervalle de fusion. Pour les alliages non destinés à la céramique il se situe entre 900 et 1000 degrés environ. Pour les alliages destinés à la technique céramo-métallique, il faut que leur intervalle de fusion soit plus haut. En effet les différents cycles de cuisson de la céramique à haute température pourront affecter les propriétés de l'alliage de façon très néfaste si le solidus est trop bas. C'est pour cette raison que leur intervalle de fusion se situe entre 1100 et 1300 environ. Les additions de platine et de palladium permettent d'élever cet intervalle. Un point de fusion nettement haut par rapport à la température de cuisson de la céramique permet de réduire le phénomène de fluage.

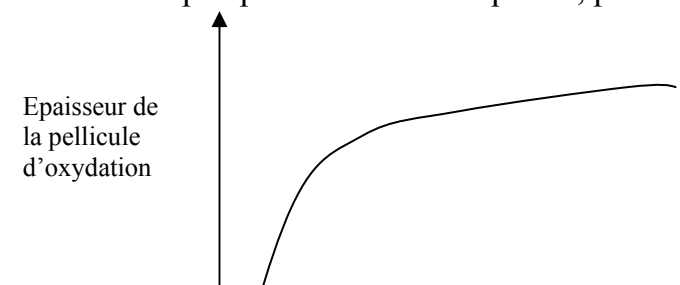
Le fluage se traduit par des déformations de la chape lors des cycles de cuisson, les différentes montées et descentes en température produisent des expansions et des contractions de l'alliage aux zones les plus faibles en épaisseur. Ce phénomène conduit à une mauvaise adaptation des coiffes céramo-métalliques.

3.4 Propriétés chimiques et électrochimiques

3.4.1 Corrosion chimique : oxydation

3.4.1.1 Définition [8]

Au sens large, l'oxydation correspond à la fixation d'un élément électronégatif (oxygène, halogène, soufre, azote) ou à l'enlèvement d'un élément électropositif (hydrogène ou métal). Il peut donc se former une pellicule d'oxydation à la surface de l'alliage. Elle est constituée par une couche d'oxydes et sa croissance est ralentie au cours du temps : plus elle devient épaisse, plus elle résiste aux échanges.



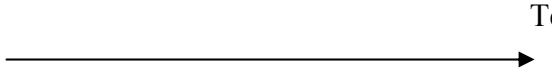


Figure 7 : croissance de la pellicule d'oxydation [8]

La diffusion du métal ou de l'oxygène à travers la pellicule d'oxyde formée est lente ou impossible parce que le volume atomique de l'oxyde est supérieur à celui du métal (Ni, Cu, Cr, Sn). Dans ces conditions, la pellicule aura un rôle protecteur et sera susceptible d'arrêter la corrosion.

La diffusion du métal ou de l'oxygène est possible à travers la couche d'oxyde parce que le volume atomique de l'oxyde est inférieur à celui du métal. Dans ce cas, la pellicule évoluera de façon plus ou moins continue.

On distingue les :

-pellicules épaisses visibles à l'œil nu séparables mécaniquement et d'épaisseur comprise entre un micron et 1 mm

-pellicules minces visibles, inséparables par les méthodes usuelles, de faible épaisseur (entre 20 nm et un micron), de faible valeur protectrice et inesthétiques. Ce sont par exemple les sulfures sur l'argent.

-pellicules minces invisibles (entre 1 nm et 20 nm) de très grande solidité, de grand pouvoir protecteur, c'est le cas du chrome et de ses alliages.

3.4.1.2 Oxydation et alliages précieux [8] [22]

Pour les alliages d'or, la corrodabilité augmente par paliers lorsque la teneur en or diminue [8]:

- plus de 50% d'atome d'or, l'alliage résiste aux acides minéraux énergiques.
- entre 4/8 et 3/8 les métaux commun(Zn et Cu) sont attaqués par les acides minéraux forts (acide sulfurique).
- entre 3/8 et 2/8 les métaux communs se dissolvent plus rapidement.
- en dessous de 2/8 l'alliage peut être attaqué par des réactifs peu énergiques et se sulfure facilement.

Pour les alliages céramo-métalliques, s'il contiennent plus de 50% d'atomes d'or, il n'y a pas de problèmes. De plus pour les alliages base palladium dont la

teneur dépasse 60% en poids dans les composition Pd-AG, la couche d'oxyde de palladium à la surface de l'alliage assurerait la passivation [22]. Au dessous de cette limite l'argent favorise le ternissement de l'alliage et diminue sa résistance à la corrosion chimique. D'un autre coté, La liaison céramo-métallique est renforcée par le phénomène d'oxydation : il y a pénétration de la céramique dans les anfractuosités de l'alliage, la dissolution sélective de certains oxydes venant à la surface de l'alliage permet à la porcelaine de s'y invaginer et d'y adhérer.

Les affinités qu'ont certains métaux de l'alliage pour l'hydrogène ou l'oxygène, entraînent leur dissolution dans la phase solide lors de la coulée. En refroidissant, les gaz deviennent soit insolubles, soit très peu solubles dans l'alliage solide et certaines molécules gazeuses peuvent se combiner avec d'autres éléments pour former des oxydes. Ces oxydes vont rendre l'alliage plus fragile [8]**.**

3.4.2 Corrosion électrochimique

3.4.2.1 Mécanisme

Mécanisme général [15] [19] [55]

Il semble que l'interaction métal-salive engendre des micro-courants dont les effets sont variés et dont le plus connu est la corrosion, c'est à dire l'altération donc la destruction partielle du matériau métallique.

La corrosion électrochimique est le résultat de l'action qu'exerce un réactif liquide sur un métal ou un alliage. Ceux-ci ont alors tendance à retourner dans leur état d'oxydation le plus stable (oxydes, sulfures…) dans un milieu considéré et à subir ainsi une détérioration de leurs propriétés métalliques [55].

L'oxydation se fait à l'anode, la réduction se fait à la cathode.

Il y a transfert d'électrons de l'anode à la cathode à travers le conducteur métallique.

Le courant électrique circule par définition en sens inverse. On dit que les zones constituant les anodes sont attaquées, il y a dissolution du métal à leur niveau. Une multitude de micropiles sont réparties de façon aléatoire à la surface de l'alliage [15].

Tant que le métal est en contact avec un milieu gazeux, la corrosion électrochimique ne se manifeste pas. Dès que le métal est exposé à l'eau ou à des solutions aqueuses (acides, salines ou alcalines), les piles locales sont susceptibles de fonctionner et elles deviennent le siège de la transformation chimique du métal en produits de corrosion [19].

Sur le plan atomique [8] [36]

On peut considérer que le métal est constitué par un nuage électronique formé par la mise en commun des électrons libres circulant autour d'un réseau d'ions positifs.

D'une part, ces électrons n'ont qu'une demi liberté puisque dans un solide métallique, ils restent liés aux ions du métal par une barrière de potentiel qui empêche leur évasion.

D'autre part, les atomes-ions superficiels ont des liaisons libres non saturées : ce qui explique le phénomène d'absorption d'atomes ou d'ions étrangers retenus à la surface métallique par les forces de Van Der Walls. Lorsque la surface métallique entre en contact avec un électrolyte, les atomes-ions du métal pourront passer en solution sous forme d'ions hydratés à condition que l'énergie libérée par l'hydratation soit plus grande que l'énergie nécessaire à surmonter la barrière du potentiel, c'est à dire pour rompre la liaison atome-ion-électron. Il faut que le potentiel de la réaction d'oxydation soit plus négatif que le potentiel de la réaction de réduction conjuguée [8].

Si c'est le cas, dans un premier temps, le métal se charge négativement et l'électrolyte se charge alors positivement. Ce processus de dissolution est normalement stoppé par les forces électrostatiques. Cependant si des électrons restés dans le métal sont neutralisés par des ions positifs de la solution, autres bien entendu que ceux provenant de la dissolution du métal considéré, le processus de dissolution peut se poursuivre [36].

Sur le plan du métal et de l'alliage [21] [36] [52]

Pour que corrosion il y ait, il faut une hétérogénéité de surface au niveau de l'interface métal-électrolyte ; c'est à dire des régions cathodiques et des régions anodiques.

Un alliage est constitué par un ensemble de grains séparés les uns des autres par des joints de grains dont les propriétés physico-chimiques sont différentes de celles des grains et qu'en outre, ils présentent de nombreux défauts de structure [21].

De plus on peut trouver plusieurs alliages différents en bouche, leurs potentiels électrochimiques sont différents ce qui augmente encore l'insécurité de l'insertion des prothèses et obturation métalliques puisque le potentiel électrique fourni par chacun d'elles contribue à accentuer le processus électrolytique dont les effets vont se transmettre aux tissus vivants du voisinage [36].

Tout processus de corrosion peut être considéré comme un système particulier d'oxydo-réduction, qui dépend des potentiels électrochimiques des métaux [52].

Tableau 7 : potentiel de quelques métaux

Selon cette échelle, les éléments sont classés en fonction de leur tendance à se dissoudre, les métaux placés les plus bas de l'échelle ayant une tendance à se dissoudre et inversement. Lors de la réalisation d'une pile entre deux métaux différents, c'est le métal ayant le potentiel le plus bas du couple qui constitue l'anode et passe en solution. La force du courant et sa direction dépendent d'abord des potentiels électrochimiques de chacun cependant d'autres facteurs interviennent modifiant ce schéma général [52].

METAL	IONS	POTENTIEL (électrode à hydrogène)	METAL	IONS	POTENTIEL (électrode à hydrogène)
Or	Au+	1.5	Etain	Sn++	-0.14
Or	Au+++	1.36	Nickel	Ni++	-0.23
platine	Pt++	0.86	Cadmium	Cd++	-0.4
Palladium	Pd++	0.82	Fer	Fe++	-0.44
Mercure	Hg++	0.80	Chrome	Cr++	-0.56
Argent	Ag+	0.80	Zinc	Zn++	-0.76
Cuivre	Cu+	0.47	Aluminium	Al+++	-1.70
Bismuth	Bi+++	0.10	Sodium	Na+	-2.71
Antimoine	Sb+++	0.10	Calcium	Ca+	-2.87
Hydrogene	H+	0.00	Potassium	K+	-2.92
Plomb	Pb++	-0.12			

3.4.2.2 Rôle de l'électrolyte [8] [19]

Dans la bouche, l'électrolyte est constitué par la salive.
Composition de la salive [8] :

-eau : 99.4%.

-des constituants minéraux sous forme de cations : calcium (5.8 mg/l), magnésium (07mg/l), sodium (20mg/l), potassium (70mg/l), fer (0.05mg/l).

-des constituants sous forme d'anions : chlorure (70mg/l), fluorure (0.01mg/l), phosphate (4 à 22mg/l), et sulfate (2 à 5 mg/l).

-des gaz : gaz carbonique(40-60 volumes)
oxygène(0.84 à 1.66cm3/l)
azote(2.37 à 3.77 cm3/l)

-des constituants organiques : sulfocyanures (6 à 9mg/l)), urée (7 à 15 mg/l), acide urique (0.35 à 0.5 mg/l)

-des protides sous forme d'amino-acides auxquels s'ajoutent la mucine et l'albumine.

-des glucides : glucose, acide lactique.

-des lipides : cholestérol et des lipides phosphorés.

-des vitamines : C et PP

-des hormones et des enzymes : l'amylase, la phosphatase et les lipases, protéinases, oxydase, peroxydase, anhydrase, catalase, ainsi que des principes bactériens tels que le lysozyme.

La salive est un électrolyte faible, elle peut être considérée comme un électrolyte oxygéné et sulfuré.

Les ions chlorures et fluorures peuvent en particulier détruire la passivité des alliages inoxydables et provoquer la corrosion par piqûres des reconstitutions prothétiques réalisées avec ces matériaux.

Le pH salivaire (6.5 en moyenne) et le pouvoir tampon de la salive sont aussi importants à considérer. Toutefois dans de nombreux interstices dent-obturation-gencive, et au niveau des amas de plaque bactérienne acidogène, le pH est très acide. La tendance à la dissolution des métaux devient alors très élevée [19].

La salive n'est pas le seul électrolyte mis en cause dans le phénomène de corrosion intra buccale ; le liquide physiologique et tout ce qu'on regroupe sous l'appellation générale de fluides extracellulaires, dans certains cas, constituent un second électrolyte agissant sur les reconstitutions dentaires. Ceci explique que, même en milieu plus ou moins anaérobie (sillon gingivo-dentaire par exemple) il puisse y avoir corrosion [19].

3.4.2.3 Facteurs de variation des potentiels d'électrodes

Certains sont liés à l'électrolyte et d'autres au métal lui-même.

3.4.2.3.1 Facteurs liés à l'électrolyte [8]

Facteurs chimiques :

- le pH (du fait de la concentration des ions hydrogène). D'une manière générale, la corrosion est plus importante en milieu acide et variable en milieu basique mais cela dépend aussi de la nature du métal.
- Les oxydants : en général ils font croître le potentiel d'électrode et semblent être à l'origine des phénomènes de passivité. Il a été constaté que certains métaux se recouvrent, par réaction chimique, d'une couche adhérente protectrice qui évite toute corrosion ultérieure. Ces métaux sont dits passivables et le meilleur exemple en est le chrome. Cependant quand la corrosion a déjà commencé, l'oxygène à faible et moyenne concentration se comporte comme un stimulateur.

Facteurs physiques :

- la température , en agissant indirectement sur la concentration en oxygène.
- la circulation de la solution : elle peut influencer le phénomène dans les deux sens : le favoriser ou le freiner. Le débit salivaire nocturne est de 0.05ml/min alors que le débit diurne est de 0.5ml/min.
- la durée du processus.
- la présence d'inhibiteurs de corrosion dans la salive et l'alimentation. Un inhibiteur est un corps qui en faible quantité, diminue fortement la vitesse d'attaque. Ce peut être des phosphates, des silicates ou des chlorures.

3.4.2.3.2 Facteurs liés à l'alliage

Nature de l'alliage [18] [22] [32] [36]

Selon les différentes proportions en métaux constituants la corrodabilité n'est pas la même.

Tableau 8 : échelle de corrodabilité des métaux et alliages pour usage dentaire [36]

1- amalgames	+
2- laitons	+
3- Alliages semi-précieux	+
4- aciers et alliges fer-nickel-chrome	+
5- alliages nickel-chrome	+
6-alliage nickel-chrome-molybdene	+
7- alliages cobalt-chrome	+
8- alliages précieux	**+**
9- titane	-

L'or :

Il confère l'immunité à l'alliage. En règle générale, 75% d'or en poids (50% en atome) permet à l'alliage de résister totalement à la corrosion. Pour l'ADA, un pourcentage d'or et des métaux de la mine du platine supérieur à 85% donne le même effet anti-corrosion [32]

Le Pd :

Pour le palladium, 60% suffit à passiver l'alliage Ag-Pd par formation à la surface de l'alliage d'oxyde de palladium. Pour d'autres, 25 à 30% de palladium suffit à passiver un alliage Pd-Ag [22]. Les résultats obtenus par potentiomètre et volt-ampérometrie à balayage linéaire en tension montrent que les pics d'oxydation (observés sur les courbes de polarisation) pour les alliages précieux apparaissent en dehors des zones de potentiel qui peuvent exister dans la cavité buccale [18].

L'Ag :

De manière générale, L'argent réduit la résistance au ternissement de l'alliage dans lequel il est présent [36].

Les études de Grosgogeat B. le confirment : les alliages précieux contenant un pourcentage important d'argent ont des valeurs de résistance à la polarisation inférieures à celles n'en contenant pas, ou peu [18].

Les autres métaux alliés :

Le cuivre, bien que facilement oxydable améliore la passivation d'un alliage Ag-Pd

L'indium à haut taux détruit le film de passivation.

Le zinc à taux faible ne fait pas varier la résistance à la corrosion de l'alliage.
L'iridium est stable et possède une facilité de passivation.
Le titane et ses alliages se recouvrent rapidement d'une couche d'oxyde adhérente de 10 à 20 nm d'épaisseur et la stabilité ainsi que la biocompatibilité de ces métaux résultent de la formation de cette couche d'oxyde. Le titane étant le métal le plus résistant à la corrosion, les valeurs de résistance à la polarisation de ses alliages sont inférieures à celui du métal pur [22]

Rôle de la structure de l'alliage [8] [21] [38]

En règle générale, l'hétérogénéité de structure favorise la corrosion, les impuretés d'un métal sont à l'origine du phénomène de micropiles au sein même de l'alliage.

Les phénomènes de ségrégation, de formations de nouvelles phases au niveau des joints de grains ont un rôle dans le phénomène de micro piles.

Il a été montré que l'alliage précieux à l'état brut de coulée est plus corrodable que l'alliage qui a subi un traitement thermique. Sachant que le traitement thermique entraîne une homogénéisation de l'alliage, des études démontrent qu'une homogénéisation renforce la résistance à la corrosion [8].

Premier exemple de corrélation ternissement-structure :

Deux alliages sont étudiés [21]:
-semi-précieux (54% d'or, 4% de palladium, 31% d'argent, 9% de cuivre).
-précieux (77.5% d'or, 2.5% de platine, 9.8% d'argent, 10% de cuivre).
Des pièces de ces alliages dont une partie est brut de coulée et l'autre homogénéisée par traitement thermique furent mises en bouche pendant quelques mois et analysées par la suite.

Pour l'alliage 1 :
Les résultats montrent des degrés d'attaque différents selon les patients (certaines peuvent être décrites comme sévère et visibles à l'œil nu) ce qui montre que le processus de corrosion endo-buccal est complexe et est dépendant de beaucoup de facteurs. Les conditions expérimentales ne peuvent simuler réellement les conditions endobuccales.
Les pièces brutes de coulée sont attaquées au niveau des joints de grains et dans les régions interdendritiques. La surface des échantillons est caractérisée par des points noirs localisés dans des zones sombres nuancées. Ces zones sont enrichies en cuivre alors que les points noirs contiennent des sulfures.
Les pièces traitées thermiquement sont attaquées de la même façon mais les zones étudiées au microscope électronique apparaissent moins sombres et la coloration est plus régulière.

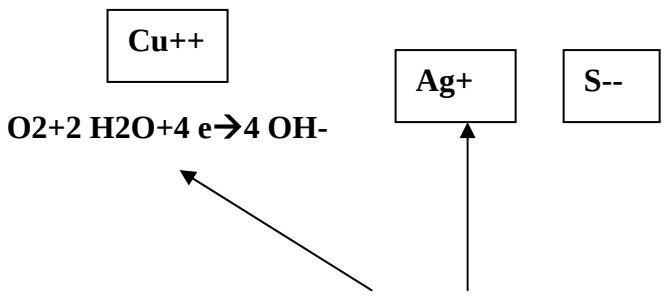
Pour l'alliage 2 :
En inspection visuelle, il apparaît inattaqué mais le microscope montre des zones attaquées faiblement et ces zones sont riches en cuivre.

Ces observations peuvent être interprétées sur la base de considérations structurales qui révèlent des particules eutectiques constituées de fines lamelles sub-microscopiques. Ces lamelles sont soit enrichies en cuivre, soit enrichies en argent. De plus elles sont disposées le plus souvent de façon alternée. La matrice de son côté a tendance à fendre pendant le refroidissement en fines lamelles avec le même enrichissement alterné. Le cuivre pendant la solidification est victime de ségrégation au niveau des joints de grains et des régions inter dendritiques. Donc les lamelles à la fois au niveau des particules eutectiques et dans la matrice agissent comme des micropiles galvaniques. Le ternissement se passe de manière prédominante au niveau des zones riches en cuivre.

Schéma de la micropile [21]:

Dans cette micropile, les zones riches en cuivre sont les cathodes, et les zones riches en argent sont les anodes. Un enrichissement en or se produit au niveau des deuxième et troisième couches atomiques en contact avec l'électrolyte, due à une dissolution sélective sans création de produit de corrosion. Donc la zone riche en cuivre a le pouvoir de catalyser la réduction cathodique de l'oxygène ce qui est le cas pour la plupart des métaux précieux. Un enrichissement en or n'est pas observé au niveau des lamelles riches en argent, mais par contre il y a formation de sulfure d'argent qui donne le ternissement de l'alliage (seulement une fine couche de sulfure est nécessaire pour produire une coloration).

Ce modèle permet d'expliquer que la quantité de produit de corrosion est faible et que le processus de dissolution diminue jusqu'à atteindre 0.



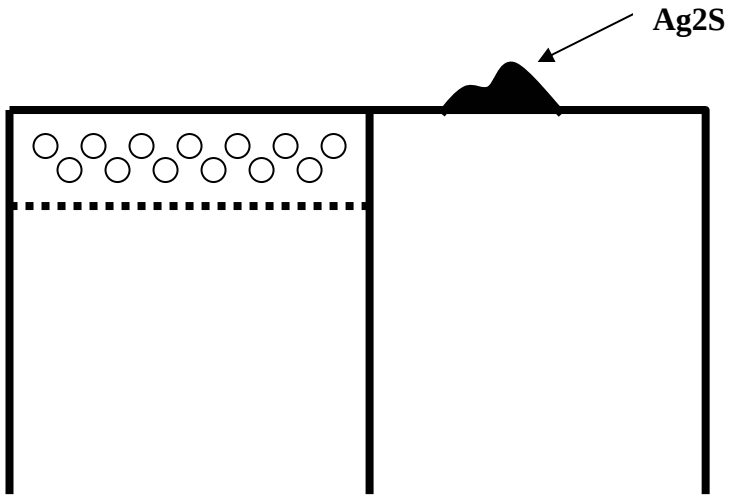


Figure 8 : schéma de la micropile

Deuxième exemple de corrélation ternissement-structure [21]

Dans ce cas il s'agit d'alliages Ag-Pd-Cu-Au étudiés par NIEMI L. [38]
Quand l'alliage se solidifie, il y a formation d'une phase riche en Cu-Pd et d'une phase riche en Ag.

Dans le cas d'un alliage très riche en cuivre, il apparaît une dissolution sélective très importante de cuivre et beaucoup moins importante d'argent, cela est dû au fait que le cuivre est l'élément le moins noble par rapport au palladium et à l'argent.

Dans le cas des alliages peu riches en cuivre, l'argent et le cuivre sont dissous de manière équivalente à cause d'un taux de cuivre très bas par rapport à celui de l'argent.

Le schéma de la micro-pile est le même que précédemment : appauvrissement en cuivre de la zone riche en Cu-Pd et formation de sulfure d'argent dans la zone riche en Argent. La réduction de l'oxygène a lieu à la cathode (zone Cu-Pd). La présence d'oxygène affecte le potentiel et la cinétique des réactions de transfert d'électrons. Une diminution de l'oxygène dans l'électrolyte entraîne une baisse de l'activité de corrosion.

Autres facteurs [8]

Loi des aires relatives :

Si la surface de l'anode est restreinte par rapport à la surface cathodique, il en résulte une corrosion intense de la région anodique. Si c'est le cas inverse, l'attaque corrosive sera faible.

Autrement dit et dans le cas qui nous concerne, si dans une même cavité buccale une grande surface d'or avoisine une petite surface d'amalgame, on observe alors une attaque intense de l'amalgame. Dans le cas contraire, l'attaque de l'amalgame reste faible ou nulle.

L'état de surface :

Le polissage peut faire varier les potentiels d'électrode de quelques dixièmes de volt à un volt car les grains et les joints de grains ont des niveaux énergétiques différents.

Les couches protectrices primaires éventuelles.

Les atomes de gaz adsorbés à la surface du métal : hydrogène et oxygène :

Dans la plupart des cas le potentiel électrochimique du métal est plus électropositif en présence d'oxygène que d'hydrogène.

Les traitements mécaniques du métal :

Ceux-ci contribuent en général à abaisser le potentiel des électrodes.

3.4.3 Principales formes de corrosion

3.4.3.1 Classification [22]

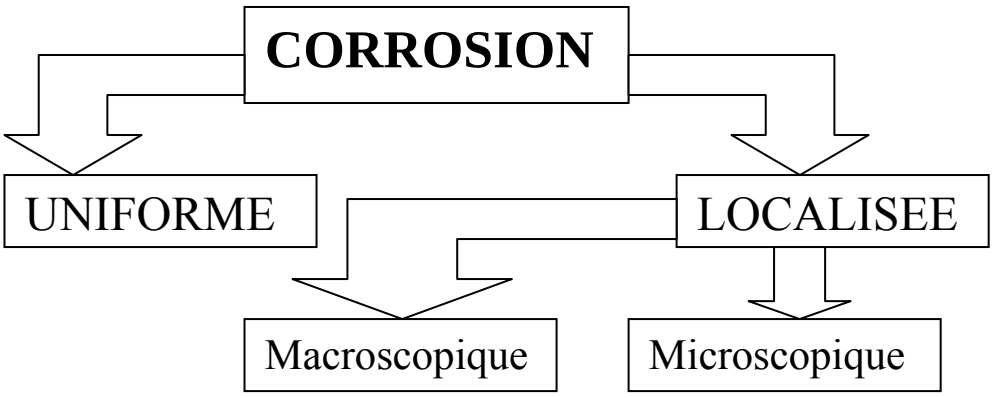
On peut les classer en corrosion uniforme et localisée d'une manière générale.

La corrosion uniforme affecte tous les points du métal avec une même vitesse tandis que la corrosion localisée n'atteint que certains points de la surface de l'alliage.

Un sous classement peut être fait dans les formes localisées :

-soit le phénomène corrosif est visible à l'œil nu : forme macroscopique.

-soit des dégâts considérables se produisent avant que le phénomène soit visible à l'œil nu : forme microscopique.



Corrosion galvanique	Corrosion inter granulaire
Corrosion érosion	Corrosion sélective
Corrosion frottement	Corrosion sous contrainte
Corrosion cavitation	Fatigue corrosion
Corrosion par crevasses	
Corrosion par piqûres	
Corrosion par exfoliation	

Figure 9 : différentes formes de corrosion [22]

3.4.3.2 Description des différentes formes [8] [22]

Corrosion par piqûre : elle est caractérisée par une attaque très importante en certains points de l'alliage. Ces zones sont devenues anodiques et s'érodent sous forme de piqûres profondes difficiles à détecter. A terme cette forme corrosive peut entraîner la fracture de l'élément prothétique.

Corrosion galvanique ou bimétallisme : elle a lieu quand deux métaux ou alliages sont couplés en présence d'un électrolyte (la salive en l'occurrence). L'alliage le plus vil sera l'anode et l'alliage le plus précieux la cathode, les courants galvaniques provoqueront la corrosion de l'anode, le phénomène sera d'autant plus important que l'anode sera de taille réduite (loi des aires relatives).

Corrosion caverneuse : elle se produit surtout dans les milieux stagnants, dans les espaces ou la salive ne peut se renouveler facilement. L'oxygène ne peut diffuser dans ces espaces et l'acidité augmente ce qui augmente le processus de corrosion, ce phénomène est présent en bouche au niveau des zones où l'aération est difficile : espaces inter dentaires surtout.

Corrosion sous frottement : cette forme est due à l'arrachement lors de la mastication par exemple de la couche de passivation qui permet une protection de l'alliage vis à vis de la corrosion.

Fissuration : il faut deux éléments pour qu'elle ait lieu : efforts de traction et milieu corrosif, la conséquence est la fragilisation de l'alliage.

Corrosion inter granulaire : les joints de grains sont des zones très hétérogènes, de grande énergie et donc très instables, elles ont tendance à réagir très facilement notamment en milieu corrosif où elles sont préférentiellement attaquées. Cela entraîne une altération de l'alliage sur les trajets des joints de grains, et donc à terme une décohésion des ces grains. C'est une forme très dangereuse de corrosion.

Corrosion sélective : il s'agit d'une altération d'un élément plus corrodable que les autres dans un alliage donné.

Corrosion sous contrainte : ce phénomène arrive quand un effort permanent est appliquée en présence de corrosion.

Corrosion sous fatigue : ce phénomène arrive quand des efforts sont répétés et alternés en milieu corrosif.

3.4.4 Polymétallisme

C'est la coexistence de plusieurs métaux ou alliages dans une même cavité buccale. L'emploi de différents alliages, même s'il sont de catégorie identique, amplifie les phénomènes de corrosion. il apparaît que certains couplages sont plus défavorables alors que d'autres sont facilement tolérables par l'organisme [36].

3.4.4.1 Le couplage or-amalgame [7] [14] [22] [26]

Il serait le plus nocif. La corrosion serait amplifiée si l'amalgame se trouve dans une zone non aérée où l'acidité augmente sous l'action de l'hydrolyse acide des ions métalliques. Plus la surface de l'amalgame est petite, plus l'attaque est sévère [7].
C'est l'élément le plus réducteur de l'amalgame qui sera oxydé en premier.

Pour les amalgames conventionnels (faible teneur en cuivre), c'est le zinc qui sera oxydé en premier ensuite viendra le cuivre.

Pour les amalgames non gamma 2, c'est le cuivre qui sera libéré préférentiellement [22].

Les amplitudes des courants opposant des amalgames conventionnels et de l'or sont plus importantes qu'avec des amalgames à haute teneur en cuivre.

Des études de la corrosion [14] ont été réalisées en opposant un amalgame avec une couronne en or séparés par un ciment soit phosphate de zinc soit CVI les résultats sont :

-la corrosion est plus importante si le ciment ne couvre pas toute la surface.
-la corrosion est accentuée si le ciment se dissout.
-la corrosion est favorisée par l'acidité éventuelle du ciment.

Les sites de corrosion présentent une grande proportion de produits de corrosion issus du cuivre et du zinc mais mettent aussi en évidence du phosphore provenant du ciment Zn(PO)4.

Deux types de sites ont été mis en évidence des sites de coloration rouge correspondant au CuO2, et des types de colorations verts correspondants au CuCl33Cu(OH2). Les produits issus du zinc seraient des oxydes ou des hydroxydes.

Quant aux ciments ; ils ne jouent pas un rôle de barrière anti-corrosion, notamment le ZnPO4 qui a tendance à se dissoudre sous l'effet d'une interaction avec l'amalgame et de la corrosion elle-même.

Bien sur d'autres facteurs sont à retenir comme la conductibilité électrique de la salive, la solubilité et le taux de diffusion de l'oxygène : par exemple une concentration en ions chlorures augmentée de la salive est un facteur favorable à la

dégradation de l'amalgame par augmentation de la conductivité électrique de la salive [26].

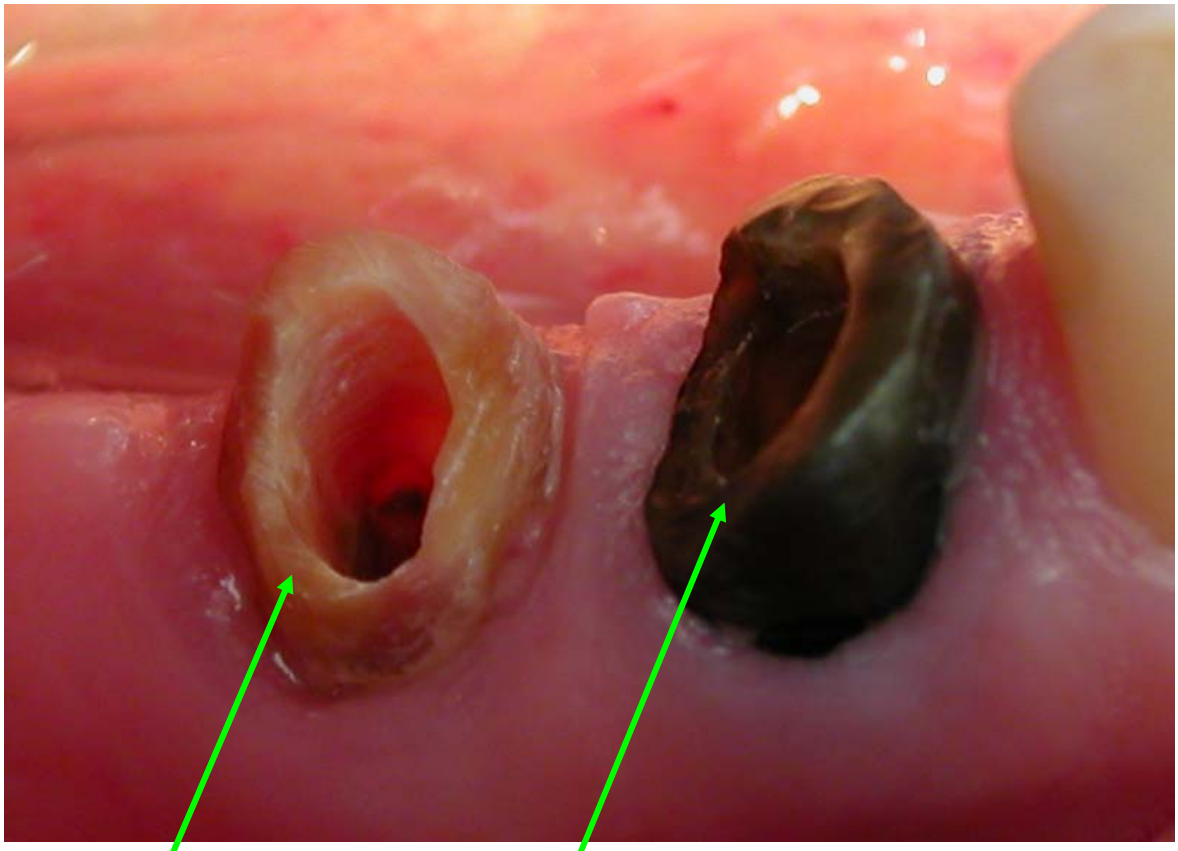


Photo 2 : illustration d'un cas de polymétallisme

La photo 2 illustre les échanges ioniques qu'il peut se produire en couplant des métaux différents avec la participation du ciment ZnPO4, qui en devenant soluble permet de faciliter ces échanges. Cela aboutit à une coloration de la racine par des ions venant surtout de l'amalgame, ce processus s'accompagne d'un ramollissement de la dentine pouvant conduire à une fracture de celle-ci si le processus se poursuit.

3.4.4.2 Les autre couplages [7]

Il existe un rapport d'électrogalvanisme d'un cinquième entre le couple or-amalgame et le couple or-nickel-chrome. Certains auteurs comme Picard (56) ne voient pas de problème à faire cohabiter les deux alliages si le patient a un bon état bucco-dentaire et ne présente pas d'allergie ou sensibilisation au Ni.

Le couple or-stellite semble neutre avec des risques d'électrogalvanisme très faibles.

3.4.4.3 Electrogalvanisme buccal et sa pathologie [8] [19]

3.4.4.3.1 Action directe du courant électrique

Décalcifications dentaires [19]:

Sous les effets de l'électrogalvanisme, on note surtout une migration ionique vers l'anode pour les anions et vers la cathode pour les cations. Au niveau de ces électrodes, des réactions secondaires ont lieu avec des changements de pH : l'anode s'acidifie, ce qui augmente le potentiel déminéralisant de la plaque dentaire. On obtient donc une moindre résistance de l'émail et de la dentine à la déminéralisation.

Hypersialie :

La modification du débit sécrétoire salivaire est dû à la modification du pH salivaire ; en effet les glandes secrètent davantage pour faire revenir le pH à sa valeur normale. On peut donc observer un excès de salive chez les patient présentant un électrogalvanisme buccal, ce qui peut entraîner des perlèches et ce qui peut expliquer, en partie, l'hypertrophie des glandes salivaires chez ces patients [19]. Parfois c'est l'inverse qui se produit : une sensation de bouche sèche [8].

Goût métallique :

On peut observer ce phénomène qui se produit tout de suite après l'insertion prothétique en bouche. Il tend à se réduire au bout de quelque temps pour paraître presque inaperçu par le patient. Des cas présentent aussi des dysgueusie (goût de citron ou de cuivre) [8].

3.4.4.3.2 Réactions immunitaires des différents tissus buccodentaires vis à vis des alliages. [19] [22]

Migration vers les tissus durs de la dent [19] **:**

Plus le taux de minéralisation est bas, plus les ions métalliques auront la facilité de diffuser. La dentine et l'émail de personnes âgées seront plus difficiles à

traverser pour ces ions. La quantité d'eau dans la dentine et l'émail joue aussi son rôle ; plus il y a d'eau plus la diffusion se fait facilement. La dent dépulpée sera donc moins perméable aux ions.

Migration vers les tissus mous [19] **:**

Les ions métalliques issus des restaurations peuvent aussi migrer plus facilement dans les tissus mous. Ils peuvent s'y déposer, s'y associer avec des composés organiques (comme l'argent avec des composés soufrés qui donnent des granules au niveau de la gencive, granules qui donnent une couleur bleue ardoisée à la gencive).

Réactions constatées sur les tissus buccaux :

Les phénomènes de corrosion et de ternissure des alliages existent à l'air libre mais sont aggravés dans un milieu humide comme en milieu buccal. On assiste alors à une irritation de la jonction dento-épithéliale [19].

On peut supposer que l'action des micro-courants à ce niveau n'est pas sans accentuer l'irritation muqueuse. De la même façon on peut penser que la présence des produits de corrosion entraînerait une inflammation du parodonte marginal du aux mécanismes d'immunosensibilité locale [19].

Les produits de dégradation considérés comme antigènes peuvent passer la barrière épithéliale gingivale [19]:

-soit par des manœuvres iatrogènes.

-soit plus simplement par l'inflammation septique due à la colonisation de la plaque dentaire.

La plaque accroît l'acidité et donc accroît le processus électrochimique de corrosion, de plus elle détériore l'épithélium gingival.

L'association corrosion et plaque (considérées toutes les deux comme antigènes) va avoir une action synergique dont le résultat va être l'inflammation. En effet, elles vont entraîner des modifications locales du tissu gingival : ouverture de l'épithélium, élargissement des espaces inter-cellulaires ce qui rend l'épithélium perméable dans les deux sens, il a un rôle de filtre qui favorise [19]:

-d'une part la migration d'élément plus ou moins dégradés issus de la plaque dentaire et de la corrosion.

-d'autre part et dans l'autre sens, c'est à dire de l'intérieur vers l'extérieur, la migration d'éléments figurés en provenance du tissu conjonctif gingival.

les théories pathogéniques concernant l'électrogalvanisme sont nombreuses et complexes. Peu de ces théories sont concluantes, la connaissance de ces mécanismes s'avère nécessaire pour la compréhension des interactions ions-

organisme. L'allergie au palladium, par exemple, est un des cas rares dont le mécanisme intégral n'est pas clairement établi [22].

3.4.4.3.3 Pathologie de l'électrogalvanisme

Pathologie dentaire locale [8][19]

Choc électrique pulpaire :

La pulpe, organe le plus sensible de la dent, va réagir à une décharge électrique. En pratique, le cas peut se produire de plusieurs façons [8] :

- Lorsqu'il y a présence d'un amalgame au contact d'une restauration faite d'un autre alliage.
- deux reconstitutions métalliques différentes peuvent entrer en contact, l'une avec l'autre, lors de la mastication.
- une reconstitution dentaire métallique peut entrer en contact avec un objet métallique : fourchette par exemple
- ou encore, le contact peut être établi par l'intermédiaire des tissus mous.

Lorsque l'un de ces cas se produit, le patient ressent un douleur vive, elle peut durer quelques minutes. La plupart du temps, sans qu'il y ait de traitement, cette douleur diminue jusqu'à ne presque plus être perceptible par le patient , et ceci dans un intervalle de quelques semaines. Cela s'explique par l'épuisement de la pile par phénomène de passivation. Au contraire dans certains cas la passivation ne se fait pas ou a du mal à se faire et la douleur peut prendre une forme diffuse, ce qui limite encore plus la facilité du diagnostic.

Ces douleurs peuvent s'accompagner d'autres signes évocateurs de l'électrogalvanisme : goût métallique, dysgueusie, hypersialorrhée [19].

caries dentaires :

On voit souvent des caries sur les faces proximales des dents adjacentes à des reconstitutions métalliques, même si l'étiologie n'est pas seulement galvanique, il est important de souligner l'effet aggravant des courants. Ceux-ci permettent une augmentation locale de l'acidité et donc potentialisent la déminéralisation [19].

.

Pathologie loco-régionale [19]

Gingivites :

Elles apparaissent dans tous les cas dans les zones jouxtant les reconstitutions métalliques, elles ont un aspect érythémateux, hyperplasique et hémorragique. Le

patient ressent une douleur de type brûlure. Mais la gingivite peut se généraliser au collet des autres dents. Les facteurs de risques qui aggraveraient la situation sont : la mauvaise hygiène, la baisse d'immunorésistance locale, déséquilibre de la flore bactérienne habituelle**.**

Glossites :

Le plus souvent, elles ont un aspect de glossite banale (langue rouge), ce qui alerte peu le praticien sur une origine galvanique. Par contre la localisation de la lésion est essentielle car elle permet de repérer les dents porteuses de reconstituions métalliques qui entrent en contact avec la zone érythémateuse, erodée. Comme pour la gingivite, la douleur est de type brûlure.

L'atteinte peut être plus grave : langue rouge et dépapillée où les signes fonctionnels sont plus importants. L'inflammation peut même se manifester sous la forme d'une stomatite dans les cas les plus graves.

Dans les cas où l'atteinte est sévère, il faut se méfier car la forme clinique de la stomatite galvanique est polymorphe et peut correspondre aux formes cliniques de stomatite lors d'hémopathies malignes.

Perlèche :

Cette affection peut se manifester par la présence d'une chéilite localisée au niveau de la commissure. La lésion est érythémateuse, humide et parsemée de croutelles. L'origine directe du galvanisme sur la perlèche est très rare, mais l'hypersialie fréquente dans l'électrogalvanisme buccal exacerbe la perlèche.

Kératoses :

Ce sont des hyperkératinisation, représentées par des plaques blanches sur les muqueuses. Elles sont souvent réactionnelles, dans le cas de l'électrogalvanisme, elles rendent compte d'une irritation chronique due soit aux courants, soit aux dépôts ioniques.

Pathologie nerveuse loco-régionale [19]

Dysfonction des glandes salivaires

L'action des microcourants sur les glandes salivaires se traduit souvent par une hypersialie et une hypertrophie glandulaire, localisée essentiellement au niveau des glandes sous-maxillaire et sub-linguale, plus rarement au niveau de la parotide.

Glossodynie exfoliatrice

Algies diffuses

Elles se présentent comme des douleurs des maxillaires à type névralgie symptomatique, intéressant la deuxième ou troisième branche du trijumeau. Ces algies irradient vers la tempe et la région occipitale, affectant fortement l'état général du sujet.

Pathologie générale [22]

On trouve quelque fois des symptômes généraux chez les patients présentant de l'électrogalvanisme buccal. Il n'est pas rare de trouver des troubles qui affectent l'état général (anémie, crise d'asthme, céphalées, eczéma), et que ces troubles disparaissent au jour même où les reconstitutions métalliques ont été déposées.

3.4.4.3.4 Diagnostic

Diagnostic étiologique [19]

Le problème principal est le polymorphisme et le manque de spécificité des lésions électrogalvaniques : on retrouve les mêmes formes cliniques dans beaucoup d'autres pathologies inflammatoires buccales. Le praticien peut facilement passer à côté de l'étiologie galvanique, et s'il ne connaît pas la cause de l'inflammation, il la combattra très difficilement. Le diagnostic est plus simple dans les formes localisées (gencive marginale au contact d'une restauration métallique) que dans les formes généralisées où l'on ne pense pas forcément à une extension d'un processus inflammatoire au départ de dimensions réduites.
Si les signes sont généraux, il est évident que le praticien verra le patient en dernier. Le diagnostic se fera par élimination après que le patient ait vu différents spécialistes.

Dans tous les cas c'est la dépose des restaurations métalliques qui vient infirmer ou confirmer le diagnostic.

Diagnostic différentiel [19]

Les lésions dues à l'électrogalvanisme peuvent être de même formes cliniques que celles des leucoplasies ou des hémopathies malignes. C'est pour cette raison que des examens complémentaires doivent être pratiqués dans ces cas.

3.4.4.3.5 Thérapeutique

Thérapeutique préventive [6] [19]

Il ne faut pas omettre de demander au patient s'il a eu des antécédents d'allergie dans son passé. Il faut absolument uniformiser l'emploi des matériaux prothétiques ou des restaurations. On préférera utiliser un seul alliage de la même catégorie car les compositions ne sont pas les mêmes surtout en métaux d'addition.

Des essais de couplages permettent de retenir que :

- les courants galvaniques entre les amalgames et les métaux précieux sont les plus importants en bouche même si l'amalgame est un non gamma 2.

- les courants sont faibles entre les amalgames et le Co-Cr, il en est de même entre l'amalgame et le Ni-Cr.

- il n'y a pas de problèmes à l'association Fe-Ni-Cr ou Ni-Cr avec des alliages précieux : le courant est faible et l'alliage Ni-Cr se passive.

- pour ce qui est des soudures entre métaux précieux et semi-précieux, du point de vue électrochimique il n'y a pas de problèmes si les soudures sont de qualité (homogénéité absence de porosités).

Il faut aussi tenir compte de la loi des aires relatives : on peut raisonnablement mettre en bouche un inlay en alliage d'or s'il y a déjà des grosses obturations à l'amalgame, mais il ne faudrait pas placer de volumineuses restaurations en métaux précieux dans une bouche où il y a quelques petites restaurations à l'amalgame.

Si on veut absolument utiliser des alliages précieux on déposera alors les amalgames pour les remplacer par des inlays-onlays effectués avec ce même alliage, ou en céramique ou en matériau composite.

Au laboratoire, les alliages doivent être coulé, traités thermiquement, polis de façon rigoureuse afin limiter au possible les phénomènes de corrosion intra buccale.

Thérapeutique curative [2] [19]

Si le diagnostic d'électrogalvanisme est posé il faut impérativement déposer les restaurations métalliques. Elles seront remplacées provisoirement par des matériaux inertes électriquement : cvi, composite, couronnes provisoires en résine par exemple. Dans presque tous les cas la disparition des symptômes apparaît dans les jours qui suivent la dépose.

Une fois que les lésions on disparu, ont peut réaliser les prothèses définitives en veillant à :

-l'uniformité de l'alliage utilisé
-l'utilisation d'alliages précieux dans tous les cas où cela est possible
-ce que le laboratoire le travaille dans les meilleures conditions

3.4.5 Etude de la biocompatibilité

3.4.5.1 Définition [22]

Un matériau est dit biocompatible si lui-même ou ses produits de dégradation ne provoquent aucune réaction toxique, allergique, mutagène, cancérigène ou inflammatoire.

Cependant connaissant la multitude de signaux transitant dans l'organisme, il est utopique de ne vouloir engendrer aucune réaction, il est donc préférable de tenter de la minimiser. La biocompatibilité peut également se définir comme étant : la propriété d'un matériau de déclencher chez l'hôte la réaction appropriée.

L'utilisation de biomatériaux pose cependant de nombreux problèmes : ils sont liés à la complexité de l'organisme vivant qui les accueille, et à la multitude des compétences mises en œuvre pour leur mise au point et leur implantation. Au moins deux difficultés majeures se posent :

-au niveau théorique d'une part : les phénomènes physiques et chimiques qui régissent le fonctionnement du biomatériau et ceux de la réponse induite dans l'organisme sont incomplètement compris. Les domaines concernés sont ceux de la caractérisation des matériaux-polymères, métalliques, ou céramiques et de biologie cellulaire et moléculaire, associée à la modélisation informatique.

-d'autre part, en pratique, de nombreux matériaux s'avèrent moins performants qu'attendu, ou occasionnent des effets secondaires indésirables lors de leur utilisation.
En effet, nombreux sont les matériaux utilisés comme biomatériaux qui n'ont pas été conçus pour cette application. Un gros effort est demandé aux biologistes, médecins et ingénieurs pour évaluer correctement le cahier des charges en terme de propriétés biologiques, chimiques et mécaniques, afin d'établir des normes de fabrication spécifique des biomatériaux humains.

Avec le progrès, le développement des connaissances au niveau métallurgique et médical, de nouvelles normes sont apparues : le but étant de supprimer les effets néfastes des matériaux utilisés. Ces normes ont un caractère évolutif, les progrès

rapides de la recherche permettent de cerner de plus en plus précisément les origines des effets néfastes. Pour les alliages dentaires, les teneurs en éléments toxiques ont été progressivement abaissés pour obtenir le meilleur compromis.

L'alliage Ni-Cr-Mo par exemple, contient des quantités contrôlées d'éléments mal tolérés tels que le nickel, et est dit communément biotoléré (les effets néfastes ne sont pas nuls) contrairement au titane qui lui est biocoopératif ou bioinerte (ne provoque aucun effet délétère pour l'organisme).

3.4.5.2 Biocompatibilité des métaux composants l'alliage précieux pris un par un

L'argent :

Le contact cutané ou muqueux peut conduire à l'argyrie. Dans l'argyrie généralisée, c'est la coloration ardoisée, gris bleutée de la peau qui permet le plus souvent de faire le diagnostic. Dans l'argyrie localisée, des particules d'argent peuvent venir s'enchâsser dans la peau ou pénétrer au niveau des follicules pileux ou des glandes sébacées. Les muqueuses peuvent aussi être colorées. Une fois installée, cette pigmentation est indélébile [19].

Au niveau de l'environnement buccal, les amalgames dentaires induisent fréquemment des tatouages gingivaux. Ces tatouages sont sous formes des granules fins ou sous formes de granules et fragments. L'analyse de ces structures granulaires révèlent l'argent et le soufre comme constituants majeurs, il y aurait probablement formation de sulfure d'argent dont le soufre proviendrait de l'organisme [22].

L' argent est connu pour son action antiseptique, bactériostatique et antivirale . La toxicité de l 'argent métallique est moins importante que celle de son sel [2].

L'or :

Dans les cas d'intoxications, les manifestations les plus fréquentes concernent la pathologie cutanée, bien que les sels d'or soient assez bien tolérés (utilisés dans le traitement de l'arthrite rhumatoïde). Les principaux symptômes sont : des aurides cutanées, dermatites, érythrodermie plus ou mois généralisée, kératodermie, leucokeratose et papulose [19]. Au niveau de l'environnement buccal, seuls des rares cas d'allergie ont été décrits : l'or a une très bonne biocompatibilité [2].

Le palladium :

Pour le palladium, il est important de faire la différence entre le palladium métallique et son sel soluble. En effet, bien que des sels simples et complexes

puissent avoir des effets hépato et néphrotoxiques, aucune incidence biologique n'a été démontrée pour la forme métallique [2]. La bio compatibilité du palladium est comparable à celle de l'or et du platine. Toutefois, le palladium a suscité de nombreuses controverses quant à son effet sensibilisant. L'état actuel des connaissances sur ce problème d'allergie indique que la sensibilisation au palladium est probablement associée à celle du nickel [22]. En effet, il semblerait que les hypersensibilités au palladium seraient plutôt dues à des réactions croisées avec le nickel concernant les lymphocytes T clonés et non à une sensibilisation directe du palladium seul, c'est à dire, l'appareil immunitaire ne reconnaîtrait pas le palladium comme antigène, mais le confondrait avec le nickel. Cet aspect doit être considéré avec beaucoup de précaution, puisque nous serions en présence d'un des rares cas où la nature se trompe [22].

Les autres métaux :

Le cuivre métallique ainsi que le nickel présente une cytotoxicité pour les tissus animaux. Le platine est cytocompatible comme l'or et le palladium [2].

3.4.5.3 Réactions allergiques et alliages précieux [2] [49]

Seulement quelques cas d'allergie à un élément prothétique en or ont été décrits. Ils ne concernent que des femmes et sont apparus au contact soit d'une couronne coulée soit d'une couronne céramo-métallique soit d'un appareil amovible.

Il existerait une période d'incubation qui serait de quelques jours à plus de dix ans. Pour la plupart des cas il y a eu une précédente histoire allergique avec des bijoux en or.

Des cas d'allergies ont pus être mis en évidence par des patch-tests soit contenant une solution Au(Cl)3 soit directement des copeaux de l'élément prothétique supposé être en cause . la durée du test est de 72 h.

Les résultats sont :

-au bout de quelques heures : démangeaison, brûlure
-au bout de 24 heures : brûlure inconfortable, piquante
-au bout de 48 heures : tissu rouge noir avec présence d'ampoules qui picotent
-au bout de 72 heures : tissu œdémateux, rouge, vésiculeux qui nécessite l'utilisation de corticoïdes locaux.

En résumé l'allergie à l'or est rare, les symptômes (ulcération, brûlure) sont pour cela peu connus et le phénomène est potentialisé par le port antérieur de bijoux en or [49].

Pour ce qui concerne le palladium les données actuelles nous poussent à être méfiants quant à son mécanisme [2].

3.4.5.4 Evaluation des risques de génotoxicité [2]

Les implications d'un éventuel risque mutagène ou cancérogène liés aux alliages dentaires constituaient une des grandes questions sans réponse lors de la conférence Metalor de 1993.

D'une étude approfondie et critique de la littérature il ressort que sont cancérogènes démontrés pour l'homme les dérivés du nickel et le chrome hexavalent. Sont cancérogènes possibles le nickel métallique et le cobalt. Par ailleurs, l'étain divalent, le Cu divalent et le fer divalent qui n'apparaissent pas comme cancérogènes mais présentent tout de même des propriétés mutagènes. Le Zinc ne présente pas de propriétés mutagènes significatives. Le cuivre monovalent, l'étain tétravalent, l'or, l'argent, le palladium, l'indium, et le gallium sont des métaux pour lesquels les données mutagènes sont limitées ou inexistantes. Les données disponibles dans la littérature permettent d'établir que le cuivre monovalent, l'or, le platine et l'argent ne présentent pas de risques cancérogènes.

La littérature étant trop insuffisante en ce qui concerne le palladium, l'indium et le gallium. Les réponses essentiellement négatives des rares tests effectués permettent de conclure à l'innocuité des ions palladium.

3.4.5.5 biocompatibilité des alliages précieux [2] [22]

La toxicité d'un élément pris seul n'est pas un critère suffisant pour déterminer la toxicité de l'alliage dont il est un constituant. L' étude de l'alliage en lui-même, et non pas seulement de ses éléments chimiques doit être effectuée pour déterminer sa toxicité. La toxicité d'un élément à part entière tel que l'or ou le palladium est fonction du milieu duquel il provient (alliage) et de celui dans lequel il se retrouve (cavité buccale) : effet de synergie avec d'autres éléments, complexation [2]…

Le premier facteur de risque dans la toxicité d'un alliage est fonction de sa solubilité. Le métal est bien moins toxique que son sel dont les ions peuvent interagir bien plus facilement avec les molécules du cycle cellulaire et créer ainsi de fortes perturbations.

Comme il a été dit, les ions sont plus agressifs que le métal lui-même, or la libération d'ions est causée par la corrosion électrochimique. Donc il y a une relation entre la dégradation en bouche des alliages dentaires précieux et les effets que les produits de cette dégradation peuvent avoir sur l'organisme, tant au niveau de la cavité buccale que sur l'organisme entier [22].

Deux facteurs principaux déterminent comment un matériau métallique peut interagir avec les tissus environnants.

-d'une part, la vitesse et le mécanisme de corrosion.
-d'autre part, l'activité des produits de corrosion qui pourraient se trouver

sous la forme d'ions de composés insolubles.

Un alliage peut être très résistant à la corrosion et libérer très peu d'ions dans le corps, mais l'activité biologique de ces ions peut être telle qu'elle rende toxique le matériau [2].

A l'inverse, certains matériaux dont la vitesse de corrosion est relativement élevée peuvent libérer des produits si peu actifs qu'ils n'entraînent aucune toxicité. L'idéal pour un alliage serait donc d'avoir une vitesse de libération d'ions métalliques extrêmement faible, ces ions étant eux-mêmes très peu toxiques, c'est à dire n'entraînant aucune cytotoxicité, sensibilisation ou génotoxicité. Cette exigence suggère que les alliages doivent être basés sur un métal fortement passivable ou sur un alliage noble [2].

L'or, l'argent et le platine sont, quant à eux, extrêmement intéressants du point de vue biologique car dans un alliage, ils ne libèrent que très peu d'ions dans les tissus et semblent engendrer des réponses tissulaires excellentes.

Les grandes catégories d'alliages précieux présentent des comportements bien distincts de résistance à la corrosion : celle des conventionnels (systeme Au-Cu) s'avérant légèrement inférieure à celle des alliages utilisés pour la technique céramo-métallique (systèmes Au-Pt, Pd-Ag et à base de Pd) [2].

Les essais Metallor ne permettent pas cependant de préciser quels éléments constitutifs de l'alliage se dissolvent préférentiellement et dans quelles proportions. Or, les effets négatifs que les alliages peuvent avoir sur les cellules vivantes, les tissus ou l'organisme , sont précisément dus à la présence de certains composants des produits de dégradation et plus particulièrement les ions métalliques en solution.

Une étude permet de mettre en évidence que les alliages non précieux Ni-Cr utilisés à titre de comparaison, relarguent des quantités d'ions de 10 à 100 fois plus élevées que les alliages à base de métaux précieux. Ce taux de relarguage est relativement constant alors qu'avec les alliages précieux, la quantité d'ions relarguée diminue rapidement, dès le second jour d'immersion , apportant ainsi la preuve que seuls se dissolvent des éléments non nobles, présents en faible quantité. Les éléments précieux qui constituent la masse principale restant insensible à la dissolution.

On a vu que la nature de l'état de surface joue un rôle sur la corrosion. De ce fait elle joue aussi un rôle sur la biocompatibilité [2]:

-un polissage enlevant 0.2 mm d'épaisseur permet de diminuer de plus de 60% la quantité d'ions relarguée par rapport à un polissage de 0.1 mm.

-de même, l'élimination de la surface oxydée d'un alliage destiné a la technique céramo-métallique permet de réduire de 25 fois la quantité d'ions relarguée.

Enfin la pureté de l'alliage et la présence de défauts de coulée jouent une rôle sur la bio compatibilité.

Plusieurs classement ont été établis pour biocompatibilité des alliages :

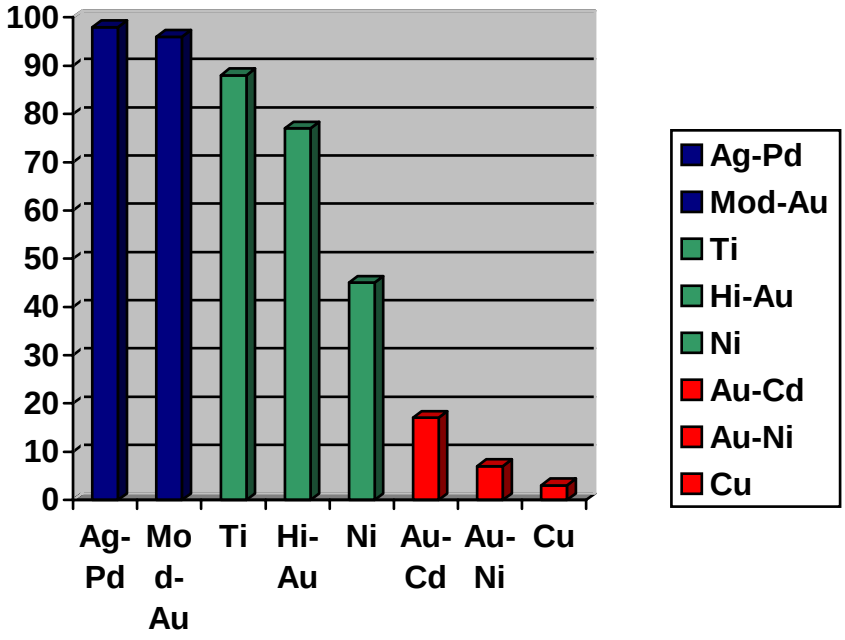


Tableau 9 : biocompatibilité de quelques alliages [2]

Les deux premiers alliages sont considérés comme parfaitement cytocompatibles, les trois suivant comme cytocompatibles et les trois derniers comme cytotoxiques.
Cette échelle est basée sur des cultures cellulaires en présence des alliages [2].

Une étude du même genre que cette dernière a pour objectif d'étudier la cytoxicité en rapport avec la concentration en zinc d'un alliage Au-Pt : les résultats montrent une cytotoxicité de l'alliage avec une teneur en zinc au delà de 1.6% [2].

Une autre étude de cytocompatibilité des alliages à base de palladium donne plusieurs orientations quant aux rôles des constituants sur la biocompatibilité des alliages [22] :

- l'or se retrouve uniformément dans tous les alliages qu'il soit d'indice fort ou faible de cytocompatibilité : la présence d'or ne semble pas jouer un rôle majeur.

- le palladium se trouve plutôt dans les alliages à faible index donc avec bonne cytocompatibilité.

- le cuivre se trouve dans les alliages à fort index, les alliages ayant un index le plus fort sont du type Cu-Ag-Au. Les données du tableau précédent recoupent cette étude.

- Les alliages ayant les plus faibles index de cytotoxicité sont plutôt des Pd-Au et Pd-Ag, ce qui recoupe les informations du tableau précédent. Cette remarque permet de se positionner sur le plan du palladium qui ne semble pas être un élément qui provoque un cytotoxicité notable car il fait partie de la composition des meilleurs alliages.

- Les alliages binaires Pd-Ag possèdent une structure dendritique et l'addition d'or dans ces alliages modifie la structure en atténuant les dendrites, ce qui est un facteur défavorable en terme de corrosion.

- Les alliages binaires Pd-Cu ont une structure à joints de grains marqués laissant apparaître une légère sous-structure dendritique. L'addition d'or dans ces alliages provoque une augmentation importante des dendrites, d'autant plus marquée que la quantité de cuivre est importante.

- Pour les alliages Pd-Cu-Ag, la structure est finement dendritique et très marquée, témoignant d'une corrosion importante.

- Quant au tests inflammatoires, ce sont les alliages les plus riches en cuivre qui provoquent la plus forte réaction.

- Une addition d'étain ou d'indium en faible quantité (alliages céramo-métalliques) ne modifie pas l'index de cytotoxicité de l'alliage.

3.5.Propriétés optiques des alliages précieux

3.5.1 La mesure de la couleur [9]

La couleur, la résistance, la ductilité, dépendent des éléments d'addition ; plus il y en a, plus la ductilité diminue, plus la résistance augmente et moins la couleur est bonne.

Les techniciens de laboratoire n'ont pas les mêmes habitudes de travail :

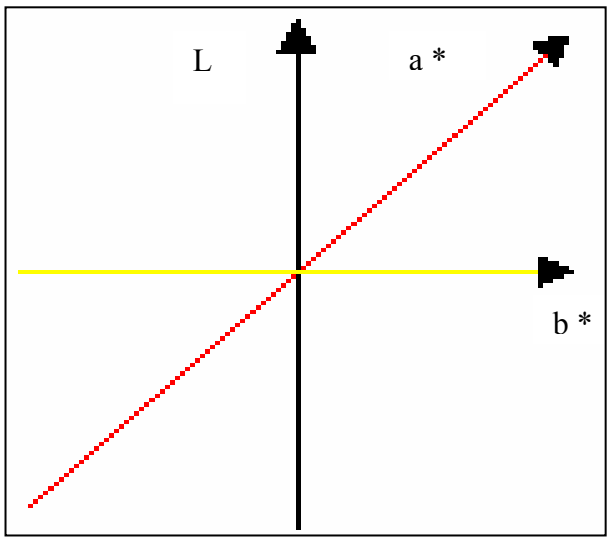
-certains vont privilégier plus la résistance mécanique que la couleur.

-pour d'autres ce sera l'inverse.

Les termes usuellement utilisés pour qualifier la couleur sont : jaune, chaude, bonne, agréable, pâle, rougeâtre, claire, terne, riche.

Pour le développement des alliages la spectrophotométrie est utilisée pour qualifier la couleur de l'alliage. Elle fournit une mesure quantitative de différents composants de la couleur réfléchis à travers une échelle des longueurs d'onde grâce à un ou plusieurs types d'éclairages. Elle permet un meilleur discernement de la couleur par rapport à un examen visuel.

Elle apparaîtrait donc comme un parfait outil pour mesurer les nuances dans la porcelaine mais par contre la translucidité et les différences de profondeur de la porcelaine vont venir compliquer les mesures.



l'axe vertical correspond à la mesure de blanc noir de 0 à 100 (noir vers blanc)
a* correspond à la mesure de rouge-vert : le rouge a une valeur positive et le vert négative
b* correspond à la mesure de la composante jaune-bleue de la couleur : jaune est positive et bleue est négative.

Figure 10 : quantification de la couleur

Exemples	b *	a *	L
Or	31	0.75	87
Argent	5	0.5	96
Cuivre	16	7	88
CER 2	14.1	0.11	84.8
CER 5	6.3	0.13	81
C&B 1	21.5	0.8	87.8
C&B 2	20.2	-0.14	88.4

Tableau 10 : exemples de références colorimétrique pour quelques métaux et alliages

3.5.2 Effets de la composition des alliages précieux sur la couleur d'une pièce coulée [9]

Tout le monde s'accorde à dire que plus la couleur est jaune meilleur est le résultat esthétique. Or le jaune dépend essentiellement de la teneur en or même s'il existe des exceptions : le CER 2 comporte 69% d'or alors que le CER 5 en comporte 81% cependant, la couleur jaune est plus prononcée pour le CER 2.

De plus dans des alliages où il y a du palladium et de l'indium (tous deux blancs) ces métaux peuvent se combiner pour former une microstructure différente de couleur jaune.

Par contre les opinions varient sur la quantité des composants rouges qui est utile ou acceptable.

Dans un alliage, la couleur résulte de la balance entre l'or le palladium, l'argent et le cuivre en majorité. Les éléments d'addition mineurs étant en faible concentrations ont moins d'impact sur le résultat esthétique final.

Pour les alliages précieux à utilisation céramo-métallique, le palladium a le pouvoir blanchissant le plus élevé, ensuite suivent le platine et l'argent mais avec une plus basse influence. Le cuivre ne peut être utilisée qu'en petite quantité : moins de 10% ce qui n'est pas suffisant pour maintenir une couleur agréable. Le développement d'alliages sans palladium donne de bons résultats sur la couleur. (CER 2)

Dans ces types d'alliages la couleur or dépend du rapport Pd/Au. Toutes ces raisons amènent ces alliages à un second rang au niveau esthétique.

Pour les alliages précieux non destinés à la technique céramo-métallique, l'addition d'argent blanchit l'alliage (en lui donnant une couleur jaune pâle) tandis que l'addition de cuivre le rend rougeâtre. Comme plus souvent ces alliages ont un

taux Pd/Au bas les valeurs de spectrophotométrie sont meilleures pour la composante jaune : exemple de C& B1 et C& B 2 n'ayant respectivement que 1% de platine et pas de palladium pour le premier et 2% de palladium et pas de platine pour le second .

Le polissage améliore légèrement la couleur, notamment les composantes rouge et jaune.

3.5.3 Effet de la composition des alliages précieux sur la couleur de la couche d'opaque dans la technique céramo-métallique [34]

La couleur de la céramique diffère selon l'alliage avec lequel elle se lie.
Le but de l'opaque est de masquer la couche de métal sous-jacent, certains alliages sont plus difficiles à masquer que d'autres et donc nécessiteront une couche d'opaque plus importante

Et cela pour deux raisons :

-soit c'est la couleur plus sombre de la chape qui sera plus difficile à masquer.

-soit c'est la diffusion d'éléments ,tels que les oxydes des éléments d'additions par exemple, qui diffuseront dans la céramique.

La stabilité de la couleur de la porcelaine appliquée sur un alliage constitué en majorité d'or constitue la référence .

Les alliages Pd-Ag ainsi que Ni-Cr causent un changement significatif de la céramique. Le plus grand changement étant attribué aux alliages Pd-Ag avec une plus grande saturation jaune-vert.

Par exemple un alliage Pd-Cu-Ga a une couche d'oxyde assez importante qui est déjà plus difficile à masquer que celle d'un alliage Pd-Cu, après la mise en place de la couche de céramique celle ci paraît moins claire, plus verte et moins jaune (ceci étant visible à l'œil nu).

Plusieurs mécanismes peuvent créer ces phénomènes :

-migration d'éléments de l'alliage vers la céramique.

-vaporisation et déposition d'éléments sur la surface de la porcelaine.

-diffusion d'élément de l'alliage sur la partie céramique de l'interface métal-porcelaine.

VI. Utilisation des alliages précieux en odontologie

4.1 Les inlays et les onlays

4.1.1 Définition et principes de préparation [50]

Les inlays et onlays sont utilisés pour recouvrir une dent vivante fragilisée suite à une lésion carieuse ou un traumatisme. Il faut cependant qu'il reste assez d'émail. supporté par de la dentine au niveau des cuspides vestibulaire et palatine (ou linguale).

Leur utilisation permet d'être plus économique en tissu dentaire que lors du fraisage en vue d'effectuer une couronne.

Pour les inlays, une mauvaise indication peut entraîner une fracture cuspidienne ou ouverture des limites de ceux-ci. Les forces occlusales appliquées sur une restauration dont la morphologie ne permet pas de les supporter va amener une concentration de forces nocives pour la dent.

Les onlays ne présentent pas ce désavantage, en effet, le dessin de la préparation de l'onlay présente plusieurs avantages. Les cuspides recouvertes par le matériau sont protégées des éventuelles fractures : les forces sont mieux reparties au sein de la dent ce qui prévient le risque de fractures. Contrairement aux inlays, les forces distribuées tendent à rapprocher les cuspides plutôt que de les écarter [50].

Les onlays ne peuvent être indiqués dans le cas d'ancrages pour bridge du fait des forces considérables que celui-ci aura à supporter [50].
Les préparations ne sont pas les mêmes à la mandibule et au maxillaire du fait que les cuspides fonctionnelles sont inversées. Ces cuspides nécessiteront une protection plus importante par une épaisseur d'alliage précieux plus importante.

Pour les dents dépulpées , il faut au moins un onlay, au plus une couronne pour les reconstituer. La cavité d'accès pour effectuer le traitement endodontique délabre trop la dent et le risque de fracture cuspidienne qui existait déjà avec une dent vivante devient beaucoup plus important voire inévitable si l'on met en place un inlay.

Une dent traitée endodontiquement serait donc un facteur de risque quant à la longévité de l'élément prothétique ainsi que de la dent.

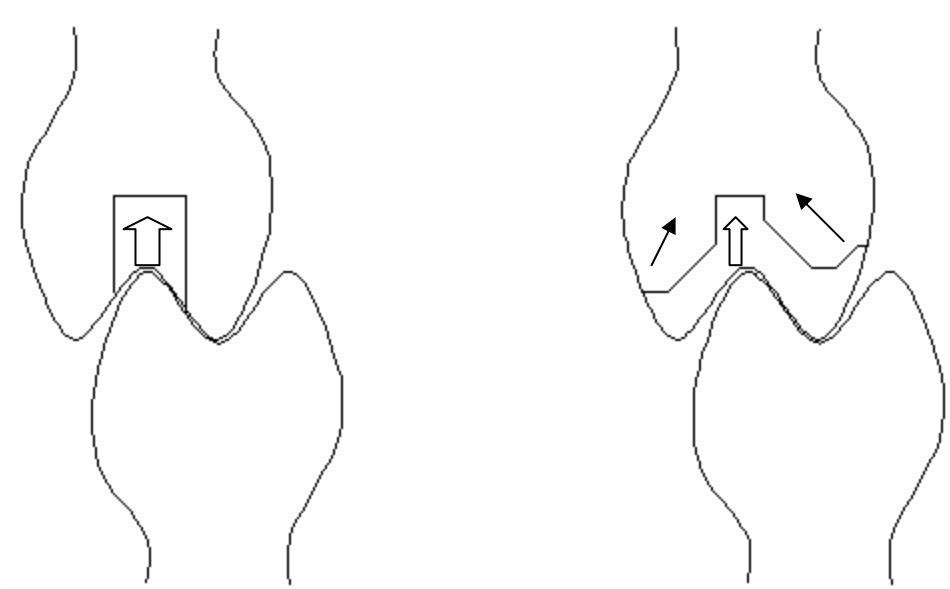


Figure 11 : forces appliquées sur une dent porteuse d'inlay ou d'onlay

4.1.2 Choix de l'alliage [8] [36] [61]

Les alliages de référence seraient un alliage de type I et II selon la classification de l'ADA : le type I qualifié de mou sert pour les inlays proximaux des incisives, le type II qualifié de moyen pour tous les types d'inlays et onlays [8].

Ces alliages correspondent aussi à la norme iso 1562 contenant plus de 75% d'or ainsi que des quantités limités de platine d'argent et de cuivre. Les qualités mécaniques requises pour les inlays et onlays sont moindre donc la présence de métaux d'addition donnant un ordonnancement structural est limitée ; de plus la présence en quantité limitée de ces métaux d'addition permet d'avoir une proportion d'or importante qui donne à la pièce coulée une ductilité conséquente [36].

Il est vrai que les alliages d'or sont les matériaux de reconstitution de choix pour la réalisation d'inlays et d'onlays : leur aptitude à l'allongement permet un brunissage des limites. Cette ductilité va de pair avec l'homogénéité inter granulaire et diminue avec la présence de porosités.

Le brunissage permet une adaptation parfaite des limites et peut aussi aider à repérer les obstacles à l'insertion : l'intrados de la pièce étant sablée la zone où le contact est trop intense sera brunie localement. La localisation des corrections à effectuer est donc facilitée [36].

Les matériaux cosmétiques tels que les composites de laboratoire et les éléments céramiques doivent faire leurs preuves au niveau de la fiabilité à long terme, ils se fracturent et s'écaillent contrairement aux alliages précieux.

Ceci constitue un intérêt chez le patient bruxomane : l'or subit une usure par abrasion tandis que pour les céramiques c'est une usure de type fatigue et pour les composites c'est une usure de type tribochimique. Une telle dysfonction occlusale entraînerait une fracture des ces deux derniers types de matériaux [36].

Pour ce qui concerne les inlay-core, il existe des variations de résistance à la torsion en fonction de l'alliage choisi. Pour une grande partie des fractures de tenons, le phénomène de torsion est en cause.

Pour un alliage palladium-argent la rupture est de type fragile et ce après un léger déplacement angulaire du tenon.

Pour un alliage d'or de type III , la rupture est de type ductile et a 100 fois moins de chance de se produire qu'avec un alliage Pd-Ag.

Pour un alliage à base de titane, la rupture est de type ductile et à 1000 fois moins de chance de se produire qu'avec un alliage Pd-Ag.

On peut donc dire que les alliages d'or type III n'ont pas de contre-indication pour être utilisés pour la réalisation d'inlay-core.

Alors que les alliages Pd-Ag peuvent ère utilisés seulement dans les cas ou il reste une hauteur coronaire suffisante pour que la torsion soit limitée au niveau du tenon [61].

Photo3 : adaptation d'inlay-onlay

4.1.3 Longévité des inlays et onlays en alliage précieux [35] [39] [54]

Les études sur la longévité des inlays et onlays ne donnent pas les mêmes résultats [39]:

-certains comme Crabb indiquent que seulement 40% survivent 10 ans.
-d'autres comme Bentley et Drake montrent que 90 % des inlays survivent 10 ans.

En tout cas ils s'accordent à dire que les causes d'échec sont multiples [54] :

-caries secondaires principalement.
-pas assez de retentions de la pièce prothétique au second rang.
-fractures dentaires au troisième rang.

On peut penser que l'utilisation de résine de collages pourrait améliorer la longévité des inlays et onlays [35].

En effet le remplacement du traditionnel ciment phosphate de zinc par un composite basse viscosité pourrait régler ces problèmes :

-solubilité dans l'eau moins importante.
-résistance à la compression 2 fois supérieure.
-résistance la torsion environ 10 fois supérieure.
-épaisseur du film de ciment 2 fois moins importante.

L'utilisation des ces ciments permet donc d'avoir une augmentation de 2.5 fois la rétention. Une reprise carieuse se produira plus difficilement . Etant donné que le collage est meilleur, les problèmes de fracture cuspidiennes ont trois fois moins de chance de se produire.

Cependant il faut respecter un protocole strict avec un sablage de l'intrados de la pièce coulée au laboratoire ainsi que l'application d'un adhésif :il faut un milieu exempt de fluide et donc utiliser une digue [35].

4.2 Couronnes et bridges

4.2.1 Choix de l'alliage [36]

Le souci lors d'une préparation est de faire le plus d'économie tissulaire, or selon le matériau utilisé la préparation ne sera pas la même :

-pour les céramiques la préparation sera délabrante et nécessitera souvent la dépulpation de la dent.

-pour un alliage à haute teneur en or, selon les proportions des métaux d'addition il peut être mou, moyen, dur ou extra-dur, plus l'alliage aura une résistance mécanique importante plus l'épaisseur requise sera moindre.
-pour des alliages non précieux comme le Ni-Cr l'épaisseur des chapes par exemple sera moins importante comparée à son homologue en alliage précieux.

En effet les proportions relatives des composants des alliages jouent un rôle sur les propriétés mécaniques , comme le platine, le palladium et les métaux d'addition. Certains alliages s'ils doivent supporter des efforts importants (bridges) auront besoin d'un traitement thermique contrairement aux alliages autotrempants chez lesquels le durcissement s'effectue par un refroidissement lent [36].

Le dessin des armatures des bridges en alliages précieux ne sera pas le même que son homologue en alliage non précieux du fait toujours des propriétés mécaniques. En effet les embrasures seront moins ouvertes et donc plus difficiles à aller nettoyer par le patient.

Il faudra donc utiliser des alliages type III et IV de l'ADA , le type III étant très peu produit par les fabricants c'est le type IV qui est essentiellement utilisé. Il correspondant aux normes ISO 1562 et 8891.

4.2.2 Mise en œuvre de la coulée

4.2.2.1 Principe général [6] [8]

Fonderie de précision à cire perdue :

Cette technique date de 1907 et a été introduite par Taggart, elle permet la reproduction en métal d'une maquette en cire. Le principe consiste à éliminer totalement la cire de la maquette qui a été préalablement noyée dans un matériau réfractaire qui lui-même permet de compenser la rétraction du métal lors du refroidissement.

La maquette en cire est reliée à l'extérieur grâce à une tige de coulée qui deviendra après la fonte de la cire un tunnel de coulée par lequel le métal fondu pourra pénétrer pour reproduire fidèlement l'ancienne maquette en cire.
Cette technique de fonderie présente plusieurs variantes selon le matériel utilisé :

-le type de matériau compensateur
-le mode de fusion
-les modes d'injection et les types de creusets utilisés
-le mode de refroidissement

les revêtements compensateurs** [8] **:

il existe trois types de revêtements :

-au plâtre
-au phosphate
-au silicate d'éthyle

Plâtre :

La poudre est constituée de quartz, cristobalite, silice fondue d'hémi-hydrate de sulfate de calcium, de graphites, Cl-Na, H3-B-03, halogènes, métaux alcalins et alcalins terreux. Le liquide est constitué par l'eau.
Son expansion est de 1.3 à 3.1.
II est perméable aux gaz ce qui permet des coulées fines, la perméabilité est fonction de la granularité.
Il est peu coûteux et facile d'emploi.
Sa dureté est moyenne et son expansion thermique ne permet pas une évacuation parfaite des cires ce qui constitue un inconvénient.

Phosphate :

La poudre est constituée essentiellement de quartz, cristobalite, oxyde de magnésium, de phosphate d'ammonium comme liant. Le liquide est de la silice colloïdale ou de l'eau.
L'expansion est de 0.9 a 3.1
Ses avantages sont sa dureté et une forte expansion totale possible(expansion de prise et expansion thermique)

Ses inconvénients sont nombreux :

-une lenteur de chauffe est nécessaire et qui va se faire par paliers.
-de la même façon le refroidissement doit être lent.
-il faut conserver le revêtement au sec.
-les coulées sont moins fines qu'avec un liant plâtre.
-l'état de surface n'est bon que si la température maximale est précise et que si la coulée se fait au moment idéal. Par contre il est mauvais pour les alliages à très haute température de fusion, de plus il y a formation d'oxydes.
-le démoulage s'effectue assez difficilement et il faut nécessairement une finition au jet de sable.

Le silicate d'éthyle :

La poudre est constituée de silice, de verre, d'oxyde de magnésium. Le liquide contient du silicate d'éthyle, de l'eau, de l'alcool, de la silice colloïdale.
L'expansion est comprise entre 1.6 et 2.1.
Les avantages sont :

-une grande perméabilité au gaz donnant des coulées fines.
-un état de surface bon.
-un démoulage facile.
-une limite de température très élevée.
-une expansion thermique précise.

les inconvénients :

-il faut une grande précision dans la proportion des mélanges.
-conservation limitée.
-si la montée en température est trop rapide il y a risque de fendillement.

les modes de fusion*[6]* ***:***

le chalumeau :

Il existe les chalumeaux au gaz de ville, à oxygène-gaz ou à oxyacéthylène. Les réglages à effectuer sont le choix de la buse, la longueur de la flamme et les proportions.

La fonte par induction :

Le réglage est facile pour ce type de fusion , les apports d'oxygène ou de corps étrangers sont minimes. C'est le procédé qui peut être effectué sous vide, ce qui permet d'obtenir des coulées fines sans manque grâce au dégazage et ceci avec un minimum d'alliage.

L'arc électrique :

Il ne devrait plus être utilisé du fait de l'oxydation et des apports de corps étrangers que son utilisation engendre.

L'avenir est dans l'utilisation d'une fonte sous vide avec une surveillance de la température coulée, suivie d'une centrifugation accompagnée d'argon ou mieux d'azote.

Les creusets :

Ils peuvent être ouverts ou fermés, en graphite ou en réfractaire, ou en céramique. La nature et la forme dépendent du matériau à fondre.

Il faut nécessairement respecter les indications fournies par le manufacturier. Le refroidissement peut être :

-très lent : cylindre placé devant la porte ouverte du four.
-lent : cylindre enfoui dans du plâtre.
-assez lent : cylindre laissé à l'air libre.
-plus rapide si le cylindre est trempé dans un demi litre d'eau froide.

4.2.2.2 Application aux alliages précieux

4.2.2.2.1 Précautions particulières [8] [16] [36]

Le matériau compensateur n'est pas spécifique. A l'exception des alliages d'or platinés : à haute température, on obtient une siliciure avec les revêtements au plâtre ce qui devrait les contre-indiquer.

A l'exception aussi des alliages base palladium avec lesquels il ne faut pas utiliser de liant plâtre à cause du soufre qui les rend cassants.

En effet, aux environs de 1000°C le liant plâtre peut se dissocier et cela peut créer des inclusions sulfurées qui iront se loger entre les joints de grains [36].

Pour ce qui est de la fusion, elle peut poser de nombreux problèmes si elle est mal maîtrisée [16] :

-des inclusions gazeuses peuvent se produire, elles proviennent soit du gaz issu de la source de chaleur, soit de l'atmosphère.
-des inclusions solides : oxydes, sulfures, débris de flux.
-manque de coulabilité.

ENGSTROM G. et ses collaborateurs [16] ont étudié l'absorption de gaz lors de la fusion d'alliages base or soit au four soit au chalumeau au gaz .

Les résultats montrent des différences de concentration en oxygène et en hydrogène selon l'alliage et selon la technique utilisée :

-au four, la concentration d'hydrogène augmente pendant la première minute puis décroît à partir de la deuxième minute.
-au chalumeau, la concentration d'hydrogène est faible pour des durées de fusion courtes et inversement.
-il en est de même pour la concentration en oxygène quel que soit le type de fusion.

Il serait donc préférable d'effectuer une fusion au chalumeau aussi courte que possible sachant que la présence en grande quantité de gaz dans l'alliage peut être à l'origine de pores [16].

Il faut éviter à tout prix une surchauffe qui pourrait provoquer une volatilisation du zinc ou une oxydation possible des alliages précieux.

Pour limiter ce problème il a été proposé d'effectuer la fusion au four à induction sous vide ou en présence d'argon [16].
Pour les alliages précieux les résultats sont équivalents selon que l'atmosphère soit normale ou réductrice. Par contre il sont complètement différents pour les alliages non-précieux qui présentent une forte réactivité et une plus faible densité.

Pour ce qui concerne les inclusions solides, BURDAIRON G. [8] conseille, pour les limiter, de placer les tiges de coulées de telle sorte que le jet frappe tangentiellement les parois du moule. Le flux désoxydant utilisé devra être d'une épaisseur faible. Pour les alliages blancs au palladium, la chauffe du cylindre devra se faire au four à induction et non au chalumeau pour que l'atmosphère ne soit pas réductrice.

Le refroidissement lent est difficilement applicable au laboratoire, c'est pour cela qu'un refroidissement rapide suivi d'un recuit d'homogénéisation est préférable selon BURDAIRON G. [8].

D'autres éléments sont aussi essentiels :
-le métal doit être dégraissé
-couler en moule chaud et multiplier les tiges de coulées
-le creuset pour les alliages palladiés ne doit pas être en graphite car le palladium va réagir avec l'oxygène pour produire du CO2 responsable de macro porosités [36].

4.2.2.2.2 Coulabilité

Définition [8] [16]:

C'est l'aptitude qu'a un alliage de s'écouler librement et à reproduire les contours d'un moule de façon fidèle.

Pour un alliage ayant un large intervalle de fusion, au fur et à mesure que la température décroît, les dernières parties du moule sont difficiles à atteindre par l'alliage en fusion :
- Les dendrites qui sont apparues font obstacle au liquide résiduel
- Le liquide restant devient de plus en plus pâteux [16].

Les alliages possédant des compositions eutectiques sont ceux qui présentent la meilleure coulabilité ; en effet, le liquide qui forme les premiers cristaux reste à température constante pendant tout le processus de solidification et il reste toujours aussi fluide pendant la coulée.

Bien sûr les compositions des alliages précieux s'écartent des compositions eutectiques du fait que les qualités recherchées (mécaniques et électrochimiques) nécessitent des éléments d'additions [16].

La forme, les dimensions et la disposition des cavités du moule sont des paramètres qui jouent sur l'écoulement du métal liquide.

Les paramètres susceptibles d'affecter la coulabilité sont de plusieurs ordres [8] :

Facteurs liées au moule lui-même :
- nature et état de surface
- température
- conditions d'entrée de l'alliage dans le moule

Facteurs liés à l'alliage
-densité
-viscosité
-tension superficielle
-propriétés thermiques
-conditions thermodynamiques de solidification

autres facteurs
-mode de fusion
-dispositif de coulée

Il existe des tests permettant de mesurer la coulabilité, un des plus utilisés est celui de Asgar

Rôle des constituants [36]

L'or confère aux alliages précieux, s'il est en quantité importante, une température de coulée proche du sien.

Le platine et le palladium jouent le même rôle. Cependant ils augmentent le niveau du fuseau liquidus/solidus par leur point de fusion élevé et élargissent le fuseau de l'alliage, d'où un risque de ségrégation.

L'argent améliore la fluidité, mais il dissout l'oxygène à l'état liquide, ce qui peut poser des problèmes lors de la coulée.

Le cuivre abaisse le point de fusion de l'alliage, tend à affiner le fuseau de l'intervalle de fusion, ce qui diminue le risque de ségrégation. Par contre ses oxydes sont nuisibles : ils sont solubles dans les métaux précieux et les épaississent dans leur état liquide.

Le zinc, quand il est présent en petite quantité joue un rôle de désoxydant et donc limite la formation de porosités. Il fluidifie l'alliage et diminue la température de transition liquidus/solidus grâce à son point de fusion bas.

L'iridium et le ruthénium augmentent le niveau de l'intervalle de fusion, ils sont insolubles dans l'alliage et constituent donc des éléments de germination. L'augmentation du nombre de grains par unité de surface accroît la rigidité de l'alliage, cependant en excès il y a des risques de ségrégation.

Gallium, indium et étain sont très oxydants et font redescendre le fuseau liquidus/solidus.

Conséquences cliniques de la coulabilité d'un alliage précieux [12] [33] [36] [47]

Les alliages précieux présentent une très bonne coulabilité.

CHAN THU et ses collaborateurs ont étudiés la coulabilités d'alliages précieux et en sont venus à la conclusion que les alliages d'or platinés conventionnels sont des matériaux de choix comparés à des alliages Ni-Cr de dernière génération et donc assez performants [12].

Cependant la plupart des études ont été effectuées sur des alliages type III et IV et peu sur les alliages à haute teneur en or. SAMANA [47] décrit une coulabilité moyenne pour les alliages a plus de 85% d'or. Résultats confirmés par J-M MEYER pour les alliages à haut titre d'or [33].

La coulabilité des alliages précieux étant en général très bonne, cela permet de reproduire précisément le relief des préparations dentaires.

Il faut faire très attention à l'état de surface des préparations dentaires : un polissage soigneux doit être effectué et tout angle vif doit être retiré.
Le vernis d'espacement permet d'éviter de rencontrer des problèmes lors de l'insertion mais ne doit pas être présent au niveau des 2 derniers mm cervicaux pour assurer une étanchéité de la reconstitution prothétique.

La grande coulabilité permet d'obtenir des bords cervicaux très fins, permettant de garantir une bonne santé parodontale. Par contre le surdimensionnement des maquettes en cire à ce niveau est conseillé pour limiter les défauts de coulée et permettre un sablage et un polissage sans déformation [36].

Cependant des échecs sont observés :

-présence de porosités internes

-micro fissurations : elles trouvent leurs origines lors des sollicitations mécaniques répétées et peuvent être dues au phénomène de ségrégation majeure ou mineure.

Le fait de ne pas réutiliser les masselottes permet de limiter ces phénomènes car les qualités mécaniques d'un alliage refondu sont diminués [36].

4.2.2.2.3 Protocoles des traitements thermiques

Certains alliages ayant des qualités mécaniques brutes de fonderie moyennes ont besoin d'un traitement thermique afin de pouvoir supporter les efforts auxquels ils vont être soumis en bouche.

Le principe est de faire la plupart du temps un recuit d'homogénéisation pour faire disparaître en partie les hétérogénéités apparues lors de la solidification. Ensuite l'alliage subit un recuit de recristallisation pour favoriser la formation de surstructures associée à un durcissement de l'alliage [8].

Les protocoles sont différents en termes de température et durée de recuit selon l'alliage, il faut respecter scrupuleusement les données du fabricant.

4.2.2.2.4 Le brasage [63] [36]

Les différentes techniques utilisées

Sur le plan sémantique la soudure est un moyen de liaison de deux éléments prothétiques, mais il faut distinguer la soudure du brasage.

Les brasures assurent la liaison inter-métallique par un apport de métal dont le point de fusion est inférieur au métal parent.

Les soudures permettent une liaison par fusion des parties limitrophes du métal parent, il y a donc interpénétration des deux alliages sans apport.

Hormis la soudure laser ce sont les brasures qui sont utilisées en odontologie.

Il faut distinguer les brasures primaires pré-céramiques et les brasures secondaires post-céramiques. Une brasure primaire est donc effectuée avec un alliage dont la température de fusion est supérieure à celle de la cuisson de la céramique pour ne pas être endommagée lors des cycles nécessaires à la confection d'éléments céramo-métalliques.

Brasure à la flamme :

Il faut concevoir un bloc de soudure pour stabiliser et bien positionner les parties à braser, laisser un espace de 0.2mm qu'il faut remplir de flux .

Le flux est un désoxydant en matériau céramique qui fond à une température basse ce qui lui permet de servir de solvant des oxydes métalliques, il protége ainsi les surfaces à souder pendant la durée du chauffage.

Le flux sert à éviter l'oxydation de l'alliage durant la chauffe, une oxydation diminuerait la mouillabilité des alliages et donc la qualité de la soudure. Cette oxydation est due à la présence des métaux non précieux.

Le bloc est mis à préchauffer aux environs de 600°C pendant 40 min, l'alliage apporté est chauffé jusqu'à obtenir une couleur rouge cerise, à ce moment un paillon de soudure est déposé dans l'espace et chauffé à nouveau pour obtenir un mouillage de l'alliage parent.

Cette technique est réservée aux brasures primaires afin d'effectuer l'assemblage d'armatures, elle donne de bons résultats [63].

L'utilisation du chalumeau est possible pour tous les alliages riches en or tout comme ceux base palladium-argent. Par contre le brasage primaire n'est pas possible pour les alliages base palladium exempts d'argent : ils subissent une oxydation à la flamme autour de 700 – 800 °C ce qui limite la diffusion et fragilise la liaison [36].

Brasure au four

Le paillon de soudure en forme de coin est positionné dans l'espace puis on insère le flux dans l'espace. Il s'ensuit un préchauffage à 600°C puis une montée jusqu'à la température souhaitée, la température maximale est stabilisée pendant 3 minutes puis refroidissement à température ambiante [63].

Cette technique est réservée pour les brasures secondaires et donne aussi de bons résultats [36].

.

Brasure infrarouges :

La chaleur est générée par une lampe halogène d'environ 1000 Watts située dans un des foyers d'un miroir ellipsoïdal. Dans l'autre foyer se trouve la pièce à braser où va se concentrer toute l'énergie. Une pompe permet l'établissement d'une atmosphère à l'argon et l'opérateur peut contrôler le processus par une vitre teintée [63].

Les résultats sont presque identiques à ceux obtenus avec la flamme et au four à induction, cependant les résultats dépendent beaucoup plus de l'opérateur qu'avec les deux précédentes techniques [36].

Soudures laser :

Le rayon laser est dirigé vers le point focal d'un microscope stéréoscopique et l'opérateur tient les pièces dans sa main, il contrôle l'espacement au microscope et enclenche le laser avec une pédale à pied . Il peut ainsi faire le tour de la pièce pour obtenir une soudure continue [63].

La plupart des résultats obtenus avec cette technique la contre-indiquent en odontologie du fait des fissures importantes observées au voisinage du joint.

De plus la soudure laser apparaît plus performante mécaniquement sous traction monotone alors que sa résistance sous contrainte en fatigue est insuffisante [36].

Malgré une application standardisée des protocoles de brasure, il existe [36] :

-une inhomogénéité des formes des grains et de leur texture
-des précipités et inclusions diverses
-des porosités de taille variable

Compositions des alliages apportés

Il faut aussi préciser la nature de l'alliage qui sert à la brasure la plupart du temps il est composé de plus de 75% d'or , entre 10 et 20% d'argent, moins de 10% de zinc et moins de 5% de platine. Ces alliages répondent a la norme iso 9333. certaines brasures en alliages précieux peuvent servir en secondaire pour des alliages base Ni : elles contiennent environ 80% d'or, 10% de nickel et 10% de zinc. L'utilisation d'alliages riches en chrome et d'une atmosphère sous vide permet d'en optimiser les qualités mécaniques [36].

Exemples : degulor
Qualisold p1
Qualisold s2

Il apparaît que les qualités mécaniques de l'alliage parent vont influer sur la résistance de l'élément fini : plus celui ci est dur et rigide plus la pièce brasée le sera. Il en est de même pour l'alliage apporté. C'est pour cela qu'il faut bien choisir les deux types d'alliages afin que la pièce finie puisse résister en tout point aux efforts subis lors de la mastication. Un joint trop faible mécaniquement pourrait engendrer un diminution de la longévité [64].

Intérêt clinique

La solidarisation des armatures après coulée permet d' améliorer l'adaptation de structures prothétiques complexes en alliage précieux [63].

En effet pour des restaurations plurales, le matériau d'empreinte dans son porte-empreinte peut se déformer et cela se transcrira sur le modèle en plâtre par un biais au niveau des axes entre les piliers. Il en résultera une impossibilité d'insérer

l'élément prothétique plural jusqu'à sa limite cervicale clinique. Les brasures permettent de régler ce problème [36].

De plus il est difficile d'obtenir une empreinte parfaite de toutes les préparations en même temps, pour cette raison des empreintes sectorielles pourront être effectuées pour obtenir les armatures de chaque piliers et ensuite une empreintes de ceux-ci en place qui sera renvoyée au laboratoire. A partir de cela le laboratoire pourra effectuer les soudures primaires.

Malgré sa bonne coulabilité un alliage précieux présente une distorsion de coulée d'autant plus importante que l'élément à couler est de grande étendue.
Pour ces raisons il est vivement conseillé d'avoir recourt au brasage.

Pour un meilleur respect de la céramique le brasage primaire est souvent préféré, mais il ne faut pas pour autant proscrire l'usage des brasures secondaires qui présentent certes une résistance aux contraintes monotones plus faible mais qui par contre résiste mieux aux contraintes sous fatigue [36].

Quel que soit le type de brasage, il faut être sûr du parallélisme des surfaces d'alliage à souder. L'espace entre les deux pièces doit être compris entre 0.05 et 0.2 mm , la surface de brasage doit être de 5 a 8 mm2 et plus étendue verticalement qu'horizontalement [36].

4.3 Alliages précieux pour reconstitution céramo-métalliques

4.3.1 Le fluage [8] [42]

Le fluage est une déformation de l´alliage de façon progressive sous l´action d'un effort et à température élevée. Lors des cycles de cuisson de la céramique, les montées et descentes en température produisent des contractions ainsi que des expansions de la chape. Ces phénomènes peuvent engendrer des déformations surtout au niveau des zones les plus fines avec comme résultat une mauvaise adaptation de la couronne lors de l´essayage.
Le fluage n´existe pratiquement plus dans les alliages précieux à usage céramo-métallique. En effet l´ utilisation d´ alliages à haut point de fusion permet d´éviter cela [8].

Les déformations pourront être encore minimisées en accordant les coefficients de dilatation thermique.

Les alliages base or avec plus de 85% d´or sont les plus vulnérables : il conviendra d´augmenter la teneur en palladium et en platine pour augmenter la température de fusion [42].

Contrairement à ces alliages, les alliages nickel-chrome sont très résistant face au fluage en raison de leur température élevée requise pour leur fusion.
Une attention plus importante doit donc être apportée pour le choix des alliages précieux à usage céramo-métallique.

4.3.2 La liaison céramo-métallique

4.3.2.1 Définition

La liaison céramo-métallique fait intervenir différentes forces [51]:

Forces physiques :

Ce sont les forces de Van der Waals : forces d´attraction électrostatiques qui s´exercent entre des molécules polarisées. Elles ne représentent que 3 a 6% de la liaison totale

Forces mécaniques :

Elles résultent de l´interpénétration de la céramique dans les anfractuosités de l´alliage. L´état de surface de l´alliage est un facteur capital : un sablage permet de l´augmenter par la création d´irrégularités favorisant la rétention . La capacité de mouillage de la phase visqueuse de la céramique doit être importante pour ne pas emprisonner de bulles dans les microrugosités du métal, ce qui compromettrait la liaison métal-céramique. Il faut que l´énergie de surface soit importante, donc que la tension superficielle de la surface de l´alliage soit la plus basse possible, ce qui permettrait une grande mouillabilité envers la céramique. C´est pour cela que la

chape doit être parfaitement nettoyée et dégraissée avant la mise en place de la céramique.

Forces chimiques

Elles prennent en charge les deux tiers de la liaison céramo-métallique totale. Elle n´est possible que si l´alliage peut fournir des oxydes, ceux-ci sont obtenus grâce à une oxydation par traitement thermique. Lors de la cuisson de l'opaque, les oxydes à la surface de l'alliage vont diffuser à l'ntérieur de la céramique. On assistera alors à une liaison métal-métal entre les oxydes saturant la céramique et la couche d´oxyde adhérente au métal.

L'adhésion chimique est donc largement plus importante que celle obtenue par création de micro rétentions mécaniques.

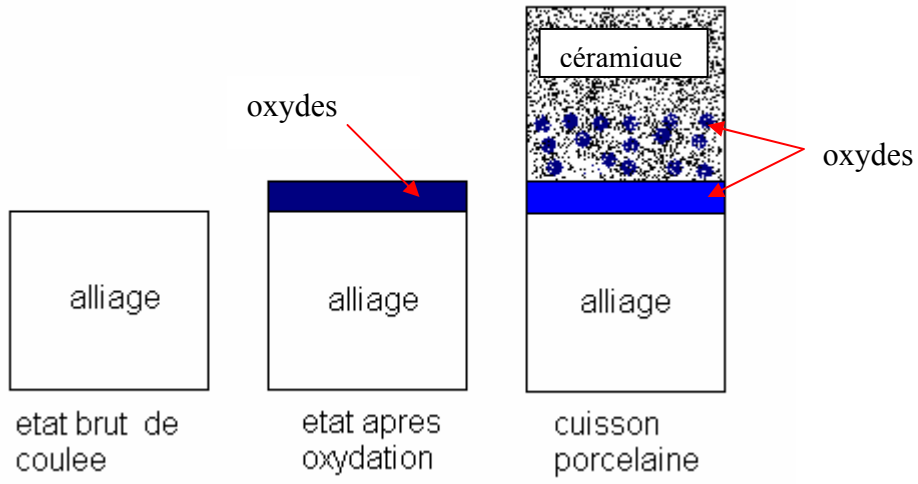


Figure 12 : liaison chimique entre alliage et céramique

Un autre facteur va influencer la liaison céramo-métallique mais pas de façon directe, c´est l'accordement des coefficients de dilatation thermique. Une parfaite adaptation des courbes d´expansion et surtout des contraintes lors du refroidissement doivent être obtenue pour éviter toute fracture de la céramique.

4.3.2.2 Aptitude à la céramisation des alliages précieux

Adaptation des coefficients d'expansion thermique [51] :

Les alliages précieux céramo-métalliques permettent l´utilisation de tous les types de céramiques, leur teneur en palladium et en platine augmente leur point de

fusion ce qui permet de les éloigner des températures de cuisson des céramiques basse fusion (650°C) tout comme des haute fusion (930°C).

Ces deux métaux permettent aussi d´accorder les coefficients de dilatation thermique avec celui de la céramique : 13 a 15 µm/m.K pour les alliages et 12 à 14 pour la céramique.

La porcelaine de son côté contient des oxydes de sodium, de potassium et de calcium pour diminuer son coefficient d´expansion thermique.

Ces conditions sont essentielles pour assurer la pérennité de la liaison céramo-métallique

Rôle des oxydes [17] [41] [42] [65] :

Pour des alliages à haute teneur en or, la quantité d'oxyde est trop faible pour assurer une liaison convenable, il convient donc d'ajouter des éléments oxydables tels que le zinc l'indium et l'étain pour palier à ce problème.
C'est tout le contraire chez les alliages base nickel-chrome qui possèdent une couche d'oxyde trop importante, qu'il est nécessaire de sabler afin que la liaison céramo-métallique ne soit pas fragilisée.

Le palladium ne participe pas à la liaison car ses oxydes sont instables à haute température : en effet dans un alliage Au-Pd-In-Ga, ils n'ont pas été retrouvés dans la couche d'oxyde alors que ceux de gallium et d'indium sont présents. Dans ce type d'alliage la température d'oxydation ne joue pas de rôle sur la quantité d'oxydes, par contre le fait de l'effectuer sous vide permet d'obtenir une quantité de Ga2O3 plus importante. De manière générale le gallium s'oxyde préférentiellement [42].

L'adhérence est optimale quand l'interface métal-oxyde et oxyde- porcelaine sont assez cohésifs pour que la porcelaine casse en premier [41].
Au niveau de l'étude de l'adhérence, deux types de fractures peuvent être observées au niveau de la jonction métal-céramique quand on soumet un pièce à des forces de torsion. Il s'agit de :

-Fractures entre le métal et la couche d'oxyde métallique, la porcelaine ne reste pas sur la pièce métallique. Il en résulte une partie céramique avec une face grise et sombre correspondant à la couche d'oxyde et une partie métallique claire dépourvue de sa couche d'oxyde.

-Fractures dans la porcelaine

L'œil nu et le microscope nous donnent les informations nécessaires pour parvenir à établir le mode de fracture. Une pièce céramo-métallique fracturée examinée possèdent ces deux types de fractures mais les proportions ne sont pas les mêmes selon l'alliage utilisée : plus le pourcentage de fracture métal-oxyde est important plus la liaison céramo-métallique est faible.

Selon la composition des alliages, surtout en éléments d'addition, l'adhésion métal-céramique ne sera pas la même.

L'étude de PAPAZOGLOU et Coll. [41] montre que l'indium, le gallium et l'étain ont un rôle positif sur l'adhésion. Le cuivre semble lui aussi jouer un rôle positif car dans cette étude les deux alliages ne contenant pas de cuivre avaient le plus d'échec d'adhésion.

Pour ce qui est des nouveaux alliages testés en ce moment : Au-Ti-Ir, il semblerait que la liaison céramo-métallique soit suffisante pour son utilisation dentaire, seulement, des essais cliniques doivent être effectués. Ils constituent une amélioration des alliages de Ti pur sur plusieurs points [17] :

- le point de fusion est abaissé rendant la fusion plus facile à effectuer au laboratoire.
- La liaison chimique est réalisée avec les oxydes de titane étant plus adhérents à la céramique qu'à l'alliage
- Allier or et titane permet d'assurer la pérennité de la résistance à la corrosion

Le traitement des pièces métalliques avant céramisation revêt un caractère très important, notamment l'oxydation qui peut se faire de deux façons :

-oxydation sous atmosphère normale suivie d'un sablage à 50 microns sous 4 atm Le problème est que le sablage est très opérateur dépendant.

-oxydation sous vide avec une température maximale maintenue pendant cinq minutes non suivie d'un sablage.

Le but est d'arriver à obtenir une épaisseur contrôlée de la couche d'oxyde. C'est pour cela que le technicien de laboratoire doit respecter les recommandations des manufacturiers quant aux protocoles à effectuer pour assurer une liaison céramo-métallique optimale [65].

Le mode de refroidissement joue aussi un rôle important [36] :

- pour les alliages base or, le refroidissement doit être lent autrement il y a risque d'apparition de bulles ou de fentes pouvant entraîner l'échec clinique lors de la mise en fonction.
- Pour les alliages base or-palladium et base palladium contenant une petite quantité d'argent, le refroidissement doit aussi être lent car le coefficient d'expansion est faible.

  Par contre, les alliages base or-palladium et base palladium contenant une quantité relativement importante d'argent, doivent être refroidis rapidement du fait de leur expansion thermique élevée. La présence d'argent nécessite donc une attention plus importante quant aux conditions de cuisson, d'autant plus que la céramique utilisée devra être

non sensible aux oxydes d'argent sous peine d'engendrer des colorations vertes.

La mouillabilité de la chape [17] [51]:

Elle doit être maximale, pour cela, il convient d'obtenir une finition parfaite des cires préfigurant les chapes afin d'obtenir une rugosité faible. Le sablage est conseillé à 50 microns sous 4 atm.

Même si FISCHER J. [17] décrit qu'un sablage avec des grains plus gros n'a pas d'influence majeure sur la liaison.

4.3.2.3 Elaboration de couronnes céramo-métalliques [51]

Tout d'abord la chape est réalisée par la technique de la cire perdue. L'épaisseur de celle-ci est dépendante des qualités mécaniques de l'alliage utilisé : une chape en alliage précieux sera légèrement surdimensionnée comparée à son homologue en Ni-Cr.

Ensuite, l'oxydation intervient, la durée et la température dépendent de l'alliage utilisé :

Alliage	***Conditions d'oxydation***
Orion : Au-Pd-In-Ga	De 1 a 2 min entre 940 et 1020 °C
Estheticor special : Au-Pt-Pd-Ag-In-Cu	De 400°C à 960°C à 50°C par minute en restant 5 min à la température maximale
Olympia : Au-Pd-In	De 704°C a 1010°C à 56°C par min Pas de vide pas maintient de température maximale sablage
Liberty : Pd-Au-Ga	
Legacy : Pd-Au-Ag-Ga	
Spartan plus . Pd-Cu-Ga-Au	De 650°C a 1010°C à 56°C par min Sous vide Température maximale maintenue pendant 5 minutes
Protocol : Pd-Ga-Au-Ag-In	

Tableau 11 : conditions d'oxydation de quelques alliages dentaires précieux

L'opaque est mis en place en deux couches cuites séparément afin de contrôler son épaisseur et son uniformité. Il est posé sur la chape un peu humidifiée (pour augmenter la mouillabilité) à l'aide d'un pinceau. La première couche sert de liant alors que la deuxième donnera la couleur à la future restauration. Il peut être insérer

entre les deux couches un fin recouvrement d'or (10 à 15 microns) afin d'améliorer l'esthétique finale.
Ensuite viennent la première couche de dentine la plus saturée suivie de la deuxième composée de 50% de couleur choisie et de 50% de neutre.
Les cuissons jouent un rôle important, elles comportent cinq phases :

-le séchage
-le brûlage : élimination des liants et colorants organiques
-la chauffe sous vide : interpénétration des grains, diminution des porosités ce qui entraîne la contraction de la céramique
-stabilisation
-refroidissement qui doit être rapide ou lent selon l'alliage utilisé

Ensuite vient la finition (glaçage et polissage) après avoir modifié la forme grâce à des fraises diamantées et des pointes montées.

4.3.3 différents éléments céramo-métalliques

On les regroupe en trois types : couronnes céramo-métalliques, couronne à incrustation vestibulaire et la prothèse collée .

4.3.3.1 couronne céramo-métallique

Ce type d'élément prothétique est le plus esthétique des trois, mais en contre partie il nécessite un plus grand délabrement dentaire notamment en proximal et en palatin ou lingual. Le fait que la céramique soit présente en quantité plus importante comparée à une couronne à incrustation vestibulaire, est prépondérant pour l'illusion nécessaire au résultat esthétique : les faces proximales sont céramisées et sont donc traversées par la lumière.
Par contre la partie centrale cache la chape qui réfléchit la lumière, cette réflexion est à l'origine de la détection de l'artifice. Ce défaut est d'autant moins visible que la chape est de couleur claire, c'est pour cela que l'utilisation d'alliages précieux est préférée à celle des alliages Ni-Cr par exemple.
Plusieurs procédés existent pour élaborer une chape en alliage précieux.

Différentes techniques d'élaboration d'une chape pour couronne céramo-métallique

Coulée [36]:

C'est la technique la plus utilisée, elle permet s'il le faut d'effectuer des surfaces occlusales métalliques .
Le point important est le contrôle de l'épaisseur de la chape, l'introduction dans les années 70 du palladium a permis d'effectuer des chapes plus fines que si l'on utilisait un alliage base or. En effet le module d'élasticité élevé de ces alliages réduit son épaisseur non seulement au niveau de la chape mais aussi au niveau des embrasures de bridge par exemple.

Foil copings [61] :

Cette technique vit le jour en 1976 grâce à MacClean. Elle consiste faire adhérer une feuille de platine à la céramique par électrodéposition à l'aide d'étain et de l'oxydation en résultant. La couronne est faite avec deux couches de platine dont une sera retirée après la cuisson de la céramique. Les essais réalisés sont contradictoires et il semblerait que son utilisation ne soit pas recommandée dans les secteurs cuspidés. La résistance mécaniques de ces chapes ne seraient pas suffisantes.

Un autre type de feuille à été introduit plus tard et est constituée d'or, de platine et d'éléments oxydants pour assurer la liaison métal-céramique. Les résultats sont équivalents.

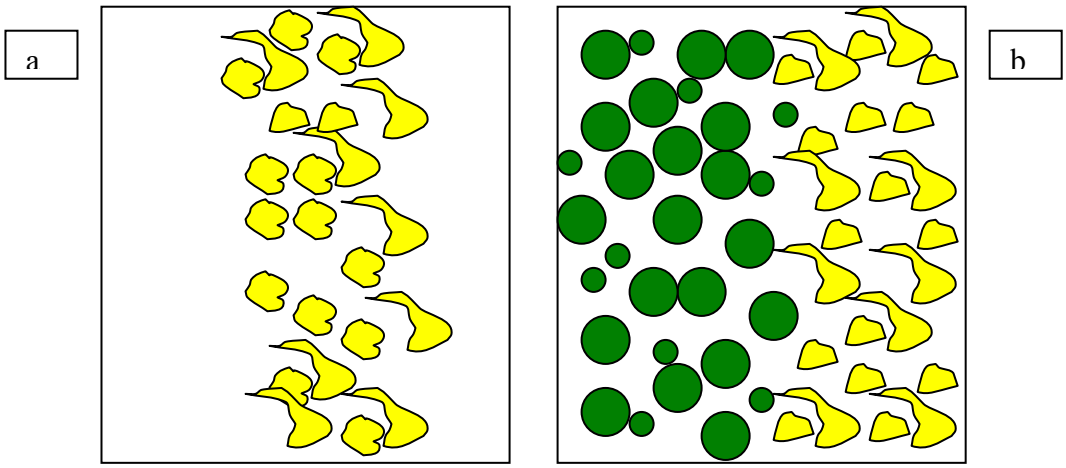
Metal-composite copings [61] :

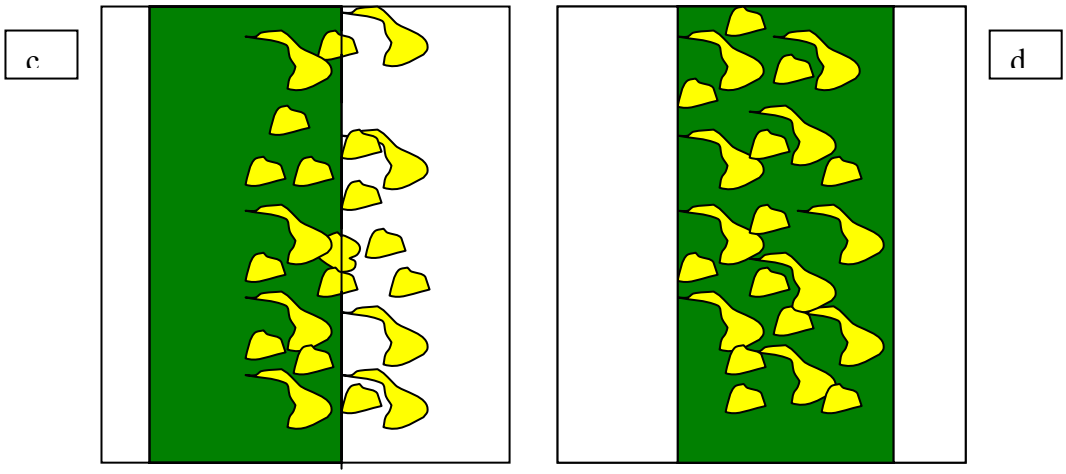
Cette technique est représentée par le système captek qui a été développé il y a une décennie.

L'alliage utilisé est composé de 88% d'or, 4% de platine et 4% de palladium.

L'alliage imprégné d'une feuille de cire est mis en place sur le modèle positif unitaire, le tout est mis dans un four à porcelaine. Il en résulte une structure granulaire où la partie composite remplit les espaces entre l'alliage. L'épaisseur de la chape est de 250 microns en antérieur et de 350 microns en postérieur, le bord cervical peut être réduit à 50 microns pour obtenir une bonne adaptation parodontale.

L'adhésion de la céramique ainsi que l'adaptation marginale semblent être suffisantes mais des tests cliniques plus approfondis doivent être effectués pour s'assurer d'une durée de vie raisonnable en bouche.





A : aspect granulaire de captek W après que la première couche de cire ait été brûlée
B : application de la seconde couche de cire (captek G)
C : perfusion de captek W par captek G pendant la seconde cuisson
D : structure métallo-composite résultante après cuisson

Figure 13 : procédé du système captek

Electrodéposition :

Ce système utilise une solution ionique d'or afin d'obtenir la déposition d'une épaisseur d'environ 0.3 mm sur le modèle positif unitaire.

Processus de l'électrodéposition :

Le système comprend une cellule d'électroformage : c'est un becher contenant une solution d'électroformage, ce becher étant placé dans une enceinte chauffante afin d'accélérer le dépôt.

La tête galvanique vient se fixer hermétiquement sur le haut du becher, elle comprend un petit anneau métallique (la cathode) sur lequel on fixe l'extrémité du fil de cuivre portant le modèle préparé. L'anode est représentée par un anneau métallique large.

Le modèle positif unitaire est enduit de laque d'argent juste sur la zone destinée à être recouverte par la future chape. Le circuit est donc fermé et la déposition peut se faire à partir d'une solution d'or (sulfure d'or).

Sous l'action du courant électrique, l'or se scinde en deux : un anion et un cation, l'or se trouve alors sous forme ionique.

Une solution d'activateur-brillanteur est utilisée avant le début du processus mais en très faible quantité, elle permet l'activation de la déposition mais aussi

grâce à ses amines de cobalt et de nickel de donner un grain plus fin à la chape d'or et d'augmenter sa dureté de surface.

La chape obtenue possède une structure laminaire : apposition de couches d'atomes d'or sans interstices. Ni retassures, ni porosités ne sont observées.
Cette technique peut être utilisée pour un usage céramo-métallique mais la température de cuisson ne doit pas dépasser 970 °C pour des raisons de stabilité de la chape, en effet la température de fusion de l'or électroformé est de 1065°C [61].
Les coefficients de dilatation thermique sont accordés.

Il en résulte un or dur : entre 140 et 150 Vickers alors que l'or pur coulé présente une dureté de 60 Vickers seulement. Cela est dû à sa structure laminaire et aussi au rajout d'une infime quantité de cuivre dans le bain (0.1%). La dureté obtenue correspond à un alliage précieux de type III selon la classification de l'ADA [61].
L'adaptation marginale est bonne.

Le problème majeur est la difficulté d'obtenir une liaison céramo-métallique : en effet, l'absence d'oxyde conduit à l'utilisation d'un agent de liaison dont l'action paraît peu efficace.

Cette technique présente de nombreux avantages dont celui de la réduction du coût de production par rapport à la coulée d'un alliage précieux. Par contre la liaison métal-céramique est à améliorer et des essais cliniques à long terme doivent être effectuer afin de savoir si ce système est valable.
Ce procédé est aussi utilisé pour recouvrir une chape en nickel-chrome afin d'en améliorer la liaison avec la céramique.

4.3.3.2 Couronnes à incrustation vestibulaire

Ce type de couronne est moins esthétique que la précédente du fait que seule la face vestibulaire est céramisée de sorte que l'on ne puisse pas voir de métal lors du sourire. Il est recommandé de recouvrir légèrement la face occlusale (dents cuspidées) ou palatine afin que la jonction entre le métal et la céramique ne se trouve pas au sommet de la cuspide ou du bord libre. Par contre cette jonction ne doit pas se trouver au niveau d'un contact occlusal.

Il y aura blocage du passage de la lumière en proximal ce qui diminuera le rendu esthétique.

Pour ce qui est de la céramisation, le protocole est le même que celui décrit précédemment.

On peut trouver d'autres matériaux cosmétiques que la céramique incrustés sur la face vestibulaire : résines et composites.
La liaison métal-résine ou métal-composite est d'une toute autre nature et a beaucoup évolue depuis ses débuts.

Adhésion alliages précieux-résines

Les résines comportent de nombreux inconvénients pour une utilisation buccale [3]:

-faible résistance a l'abrasion
-absorption d'eau
-expansion thermique important incompatible avec celui d'un alliage précieux
-instabilité de la couleur
-faible résistance à la compression

les composites de laboratoire sont des résines améliorées qui présentent ces avantages mais à moindre échelle.

En bouche les problèmes observés sur des couronnes à incrustation vestibulaire en résine sont nombreux. Il a été observe des espaces entre les bases métallique et la résine dus à [3] :

-la contraction de prise de la résine
-l'absorption d'eau
-manque d'adhésion
-stress lors de la fonction
-dessin de la chape
-manque d'éléments de rétention

De plus les problèmes de fracture de la résine (à partir du bord incisif ou du bord cervical la plupart du temps) sont assez fréquents.

Il est vrai que l'utilisation de la résine permet de diminuer les coûts de production au laboratoire, c'est pour cela que des recherches sont en cours afin d'améliorer les qualités intrinsèques des composites et pour augmenter l'adhésion composite-métal précieux.

En général l'adhésion métal résine est faible, c'est pour cela que des moyens mécaniques sont utilisés (sablage, macrorétentions : boucles et fils).

Le rôle de l'adhésif

Il est très important et permet d'augmenter sensiblement l'adhésion des composites à la surface métallique, elle se fait par l'intermédiaire de la couche d'oxyde c'est pour cela que les alliages non précieux tels que les nickel-chrome et cobalt-chrome présentent une meilleure adhésion aux résines et composites [67].
Il faut que son adhésion soit assez importante pour contrer l'expansion de prise des composites.

Il en existe une multitude d'adhésifs et tous n'ont pas la même efficacité de collage aux alliages précieux.

-les adhésifs contenant un groupe carboxylique ou phosphorique ne peuvent être utilisés qu'avec un traitement de surface (traitement thermique, application de Ga-Sn liquide, déposition d'étain) [67].

-primer 4-META et MDP montrent une faible adhésion résine-alliage précieux du fait de la présence d'une trop fine couche d'oxyde [67].

-primer VBATDT : il montre un meilleur collage que les précédents mais il ne semble pas assez efficace car il n'a pas de liaison chimique avec l'alliage précieux assez forte. Il n'est pas assez hydrophobe [66] [67].

-primer MEPS : il réagit chimiquement avec la surface de l'alliage ce qui lui donne des résultats supérieurs au primer VBATDT, de plus il est plus hydrophobe que ce dernier [66].

Des techniques plus récentes sont apparues aux états unis en 1985 il s'agit de la silanisation pyrolythique. Cette technique consiste à appliquer une fine couche de céramique à la surface de l'alliage et de lier un composite à cette surface par l'intermédiaire d'un agent de silanisation [11] [61]. Plusieurs systèmes sont présents sur le marché et tous possèdent des protocoles différents :

-silicoater, silicoater MD et siloc utilisent des oxydes d'aluminium de 250 microns de diamètre pour le sablage. Le traitement se fait à la flamme pour silicoater et au four pour les deux autres [11].

-rocatec system n'utilise pas de traitement thermique mais un sablage (110 microns) sous pression

-co-jet sand utilise aussi un sablage mais avec des particules de 50 microns

Cette étude montre que de manière générale les traitements thermiques améliorent l'adhésion métal précieux-céramique. De plus, ces différents systèmes produisent une adhésion correcte : 18 Mpa pour siloc alors qu'une liaison céramo-métallique est en moyenne de 23Mpa. La silanisation pyrolithique donne de meilleurs résultats que l'utilisation d'adhésif (12.2 pour metabond), ce qui constitue une évolution dans le domaine des CIV résine, il ne reste plus qu'à étudier ces systèmes en conditions réelles cliniques [11].

En conclusion on peut dire que les progrès dans le domaine de l'adhésion métal précieux-composites sont encourageants, il sont déjà mis à profit dans les réparations d'éléments céramo-métalliques fracturés. Les évolutions des qualités intrinsèques des matériaux composites contribuent aussi à leur valorisation. Les coûts de laboratoires sont diminués même si pour certains systèmes un équipement spécifique est obligatoire (silicoater, siloc). Tous ces facteurs font qu'ils peuvent être utilisés pour des reconstitutions unitaires dont la durée de vie nécessaire ne dépasserait pas quelques années.

4.4 Alliages précieux et prothèse implanto-portée [36] [56]

Dans ce type très spécifique de prothèse il existe des pièces qui servent d'interface entre l'implant et la couronne sus-jacente, il existe différents types de connexion [36] :

-pièces préfabriquées en titane servant de faux moignons implantaires
-pièces en plastique calcinable destinées à être coulées
-pièces usinées en alliages précieux qui ne font qu'assurer la connexion à l'implant, dans ce système il faut obligatoirement effectuer une coulée de raccord.
Celle-ci permet de souder la connexion implantaire au faux moignon (coulée par cire perdue)

En ce qui concerne la réalisation de faux-moignons transvissés, la qualité de la connexion dépend de la qualité de la coulée. L'excellente coulabilité des alliages précieux les met au premier rang, cependant les étapes de laboratoire doivent respecter des protocoles scrupuleux. En effet, le dosage du revêtement compensateur est capital pour obtenir une stabilité primaire du système anti-rotationnel [36].

Une étude de TOSHIYUKI TAKAHASAKI donne des résultats honorables en ce qui concerne l'adaptation du faux moignon à l'implant [56] : l'espace moyen est de 45 microns. Les pièces usinées en alliage précieux sont bien sûr mieux adaptées même celles usinées en titane grâce au système procera qui montrent une moyenne du joint inférieur à 30 microns.

La qualité de la connexion est capitale, une adaptation de mauvaise qualité amène une déformation de l'os environnant et une augmentation de la fréquence de problèmes techniques [56].

L'alliage doit être choisi pour ne pas être trop ductile ce qui entraînerait une réduction de la rétention au fur et à mesure des différents essayages. Il ne faut pas qu'il soit trop dur pour faciliter les rectification des faux moignon nécessaire dans la prothèse plurale [36].

La méthode semblant la plus efficace est l'utilisation de coulée de raccord : l'adaptation de la connexion est parfaite, les retouches sont moindres et plus de liberté est accordée au technicien de laboratoire.

Il faut par contre s'assurer d'une compatibilité des alliages pour la coulée de raccord et les alliages précieux sont les seuls indiqués pour cette technique.

A couple égal, les alliages précieux nécessitent une précharge (et donc une qualité de joint vissé) plus importante par rapport à son homologue en titane [36].

La qualité des soudures en alliages précieux met ces alliages au premier rang lors de la réalisation d'infrastructures importantes (bridge implanto-portée par exemple). En effet les gauchissements lors de la coulée entraîne des défauts d'adaptation amenant l'utilisation du brasage [36].

La densité et le prix de l'or font que son utilisation est limitée, les alliages base or sont souvent remplacés par des alliages base palladium même si la qualité du brasage est moins satisfaisante [36].

Il faut également s'assurer de la compatibilité des alliages du faux moignon et de l'élément de prothèse conjointe métallique ou métallo-céramique sus-jacent.

4.4 Prothèse amovible partielle [36]

En ce qui concerne les prothèses adjointes partielles, le surcoût des alliages précieux par rapport aux alliages Co-Cr font que son utilisation est parcimonieuse. Cependant les fabricants proposent tout de même des alliages spécifiques à la prothèse adjointe et composite. Pour cette dernière il faut nécessairement le même type d'alliage pour éviter les problèmes de bimétallisme et les problèmes techniques. En effet dans les cas de prothèse composite avec l'utilisation d'attachement il faut une compatibilité des alliages pour permettre la coulée de raccord entre des attachements usinés.

La compatibilité est nécessaire pour éviter l'usure prématurée des éléments conjoints supports de crochets par exemple.

La rigidité moins importante des alliages précieux impose une jauge de plus grande profondeur (0.5 mm).

La résistance en fatigue des alliages précieux est comparable aux alliages Co-Cr alors que la résistance à la flexion est plus importante que pour le titane.

Les alliages nobles sont denses et cela alourdit la prothèse partielle, étant moins rigides leur épaisseur doit être vue à la hausse par rapport aux Co-Cr et encore plus par rapport au titane.

Dans le domaine de la prothèse adjointe partielle l'utilisation des alliages précieux est possible mais pas l'idéal du fait du coût, et de l'encombrement qu'il induit par son surdimensionnement.

L'avenir est dans le titane mais les techniques de mise en œuvre sont complexes et demandent à être améliorées.

CONCLUSION

Les alliages précieux sont loin de faire partie de l'histoire de l'odontologie, au contraire, ils sont plus que jamais d'actualité.

Tout d'abord ils offrent une facilité de manipulation incomparable pour le technicien de laboratoire, la coulée est simple et le résultat est l'excellent du fait de la très bonne coulabilité des alliages précieux.

Leur manipulation par le praticien est aussi simplifiée par rapport aux autres alliages et aux céramiques. En effet, les alliages précieux, contrairement aux matériaux céramiques pardonnent des petites imperfections de préparation par exemple. Sa ductilité permet de bien adapter les limites d'inlays ou d'onlays ainsi que de permettre de repérer les zones à corriger grâce au brunissage local de la pièce prothétique préalablement sablée. Le fraisage lors des corrections ou de la dépose d'éléments prothétiques est plus aisé par rapport aux alliages non précieux et Ni-Cr .

La fiabilité à long terme des inlays et onlays en alliages précieux, comparativement aux matériaux cosmétiques qui doivent encore faire leurs preuves dans le temps, confirme leur intérêt toujours actuel. Si l'usure par abrasion ou fatigue concerne tous les matériaux, céramiques et composites se fracturent et s'écaillent contrairement aux alliages précieux.

Bien sûr, les alliages precieux ne peuvent avoir le même rendu esthétique qu'une prothèse céramo-céramique, mais parmi les alliages utilisés en restauration céramo-métallique, ils sont au premier rang du fait de leur couleur jaune.

Le surcoût ne semble donc pas si important quand on observe le gain de temps au laboratoire ainsi qu'au fauteuil et quand on analyse la fiabilité et l'esthétique.

La biocompatibilité mérite une attention particulière, parmi les alliages utilisés en odontologie les alliages précieux sont les mieux biotolérés, cela prouve qu'il sont toujours d'actualité notamment face aux alliages base nickel dont de plus en plus de pays se méfient.

Le surcoût devient alors presque dérisoire quand on parle de santé.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1-**BALABAN F, FUNDERBURK D, SKIDMORE AE et Coll.**
Clinical evaluation of gold foil.
J Prosthet Dent 1986;**56**(6):663-664.

2-**BAUDIN C.**
Biocompatibilité, corrosion et consorts.
Chir Dent Fr 1996;**816**:37-43

3-**BERGE M et SILNESS J.**
Adaptation of resin facings to cast gold alloy restorations in the mouth.
Acta Odontol Scand 1992;**50**:350-358.

4-**BOLLA MARC, LEFORESTIER ERIC et MULLER M.**
Structure des biomatériaux.
Encycl Med Chir (Paris), Odontologie,23-063-A-10,1997,15.

5-**BROWN D et CURTIS R V.**
Alternatives to gold.
Dent Update 1992 ;**19**(8):325-326, 328-330.

6-**BRUGIRARD J et GUIALDENQ P.**
Fonderie en pratique dentaire.
Encycl Med Chir (Paris),Odontologie,23-646-C10,1989,13.

7-**BRUGIRARD J, GUIRALDENQ P,MAZILLE H et Coll.**
Etat actuel des alliages semi-précieux pour applications odontologiques.
J Biomater Dent 1986;**2**(2):99-115.

8-**BURDAIRON G.**
Abrégé de biomatériaux dentaires.
Paris : Masson, 1990.

9-**CAMERON T.**
Gold color in dental alloys.
J Dent Technol 1997;**14**(1):28-33.

10-**CAROTENUTO G, PALUMBO M et ZARONE F.**
Characterization of the interface between prefabricated gold copings and cast dental alloy in implant restorations.
Clin Oral Implant Res 1999;10(2):131-138.

11-**CHAI CHANG J, KOH S, POWERS J et Coll.**
Tensile bond strengths to composites to a gold-palladium alloy after thermal cycling.
J Prosthet Dent 2002;87:276-276.

12-CHAN THU A, OLLIER J et SANAMA Y.
La précision de fonderie en pratique dentaire, première partie.
Cah Prothèse 1982;**10**(40):73-88.

13-**DENRY I, GUYMONT M et PORTIER R.**
Etude microstructurale des domaines ordonnés d'alliages dentaires précieux et incidence sur les propriétés mécaniques.
J Biomater Dent 1986;**2**(3):197-204.

14-**DEWALD J, ARCORIA C et MARKER VA.**
Evaluation of the interaction between amalgam, cement and gold casting.
J Dent 1992;**20**(2):121-127.

15-**DRAPAL S et POMAJBIK J.**
Segregation in precious-metal dental-casting alloys.
J Dent Res 1993;**72(**3):587-591.

16-**ENGSTROM G, FREDRIKSSON H et WICTORIN L.**
Absorption of gaz in dental gold alloys during melting.
J Oral Rehabil 1992;**9**:35-44.

17-**FISCHER J.**
Effect of small addition of Ir on the properties of a binary Au-Ti alloy.
Dent Mater 2002;**18**:331-335.

18-**GROSGOGEAT B, LISSAC M et DALARD F.**
Compatibilité électrochimique d'alliages dentaires précieux.
J Biomater Dent 1997;**12**:12-23.

19-**GUYONNET JM, GREGOIRE G, JONIOT-CHAMPION S et Coll.**
Electrogalvanisme buccal et sa pathologie.
Encycl Med Chir (Paris),Odontologie,23-063-D-10,1993.

20-**HEINZ E , LASSIG et RAINER A MULLER.**
L'art dentaire : histoire, art et culture.
Paris : Jacques Legrand,1989.

21-**HERO H et VALDERHAUG J.**
Tarnishing in vivo of low gold alloys related to its structure.
J Dent Res 1985;**64**(2):139-143.

22-**HORNEZ JC.**
Evaluation physico-chimique et biologique d'alliages dentaires à base de palladium.
Thèse : Sciences Médicales, Lille, 1999.

23-**HUDSON J, GOLDSTEIN G R et GEOGESCU M.**
Enamel wear caused by three restorative materials.
J Prosthet Dent 1995;**74**(6):647-654.

24-**HYUNG-II KIM, HO-KYUNG AHN, HEE-KYUNG LEE et Coll.**
Isothermal age-hardening behaviour in a multi-purpose dental casting gold alloy.
Dent Mater J 1995;**18**(3):314-323.

25-**HYUNG-II KIM, HYO-JOUNG SEOL et DONG-HWA BAE.**
Isothermal age-hardening behaviour in a Au-1.6 wt% Ti alloy.
Dent Mater J 1998;**18**(1):32-41.

26-**JOHANSSON B et LAGERLOF F.**
Integrated currents between amalgams and a gold alloy in saline solution and natural saliva with different chloride content.
Scand J Dent Res 1992;**100**(4):240-243.

27-**KIM H I, JANG M I et KIM MS.**
Age hardening associated with grain boundary precipitation in a commercial dental gold alloy.
J Oral Rehabil 1999,**26**(3):215-222.

28-**KIMMONDOLLO P.**
A procedure for restoring proximal contact surfaces of cast gold restorations with solder.
J Prosthet Dent 1991;**66**(3):408-409.

29-**KNOERNSCHILD K, TOMPKINS G, LEFEBVRE CA et Coll.**
Porphyromonas gingivalis lipopolysaccharide affinity for two casting alloys.
J Prosthet Dent 1995;**74**(1):33-38.

30-**KNOERNSCHILD K, TOMPKINS G, LEFEBVRE CA et Coll.**
Effect of treatment concentration on lipopolysaccharide affinity for two alloys.
Dent Mater 1997;**13**:111-117.

31-**LE MENN A.**
Propriétés mécaniques des biomatériaux de restauration utilisés en art dentaire.
Encycl Med Chir (Paris),Odontologie,23-063-B-10,1990,20.

32-**MALHOTRA ML.**
Dental gold casting, a review.
Trends Tech Contemp Dent Lab 1991;**19**(1):73-75.

33-**MEYER JM et PAYAN J.**
Alternatives dans l'utilisation des alliages précieux.
Schweiz Monatsschr Zahnmed 1980;**90**(6):543-557.

34-**MINOS M et PAPAZOGLOU et ROBERT RS.**
Effect of different high-palladium metal-ceramic alloys on the color of opaque porcelain.
J Prosthodont 2000;**9**(2):71-76.

35-**MIYA D.**
Gold inlays bonded with a resin cement : a clinical report.
J Prosthet Dent 1997;**78**(3):233-235.

36-**MOULIN P, SOFFER E et DOUKHAN JY.**
Alliages précieux en odontologie.
Encycl Med Chir (Paris),Odontologie,23-065-P-10, 2002,8.

37-**MULLER A, VAN LOON L et DAVIDSON C.**
Electrical potential of restorations in subjects without oral complaints.
J Oral Rehabil 1990;**17**(5):419-424.

38-**NIEMI L, MINNI E et IVASKA A.**
An electrochemical and multispectroscopic study of corrosion of Ag-Pd-Cu-Au alloys.
J Dent Res 1986;**65**(6):888-891.

39-**NORDBO H et LYNGSTADAAS S P.**
The clinical performance of two groups of functioning class-II gold inlays.
Acta Odontol Scand 1992;**50**(3):189-192.

40-**PALAGHIAS G, ELIADES G et VOUGIOUKLAKIS G.**
In vivo corrosion behaviour of gold plated versus titanium dental retention pins.
J Prosthet Dent 1992;**67**(2):194-198.

41-**PAPAZOGLOU E, BRANTLEY W, CARR A et Coll.**
Porcelain adherence to high Palladium alloys.
J Prosthet Dent 1993;**70**:386-394.

42-**PERELMUTER S.**
Incidences déterminant le choix d'un alliage en prothèse céramo-métallique.
Cah Prothèse 1985;**13**(49):29-41.

43-**PHILLIP B.**
Gold : is it still the standart for restorative dentistry?
Dent today 1996;**15**(6):36-43.

44-**PICARD B, OGOLNIK R, LEJUS AM et Coll.**
Le rôle du zinc dans la liaison céramo-métallique.
J Biomater Dent 1985;**1**(4):329-336.

45-**SADOUN M, PAULUS M et BURDAIRON G.**
Etude structurale comparée de deux alliages précieux (Au-Pd-In) pour technique céramo-métallique (première partie).
J Biomater Dent 1986;**2**(1):51-61.

46-**SADOUN M, PAULUS M et BURDAIRON G.**
Etude structurale comparée de deux alliages précieux (Au-Pd-In) pour technique céramo-métallique (deuxième partie).
J Biomater Dent 1986;**2**(2):133-139.

47-**SAMANA Y.**
la coulabilité des alliages céramo-métalliques : étude comparée des cinq compositions.
Cah Prothèse 1984;**12**(46):105-124.

48-**SANS AUTEUR.**
Evolution du prix du palladium, de l'or et du platine de 1990 à 2004
http://r0.unctad.org/infocomm/francais/paladium/prix.htm,

49-**SHEPARD F, MOON P et GRANT GC.**
Allergic contact stomatitis from a gold alloy-fixed partial denture.
J Am Dent Assoc 1983;**106**:198-199.

50-**SHILLINGBURG H.**
Preparation for cast gold crowns.
Berlin : Quintessenz, 1974.

51-**SIMON J et JULLIEN J-B.**
Réalisation au laboratoire de prothèses céramo-métalliques.
Encycl Med Chir (Paris),Odontologie,23-380-C-10,1995,13.

52-**SKINNER EW et PHILLIPS RW.**
Science des métaux dentaires.
Paris : Julien Prélat, 1971.

53-**SOUMERE J et DEJOU J.**
Shock absorbability of various restorative materials used on implants.
J Oral Rehabil 1999;**26**(5):394-401.

54-**STUDER S P, WETTSTEIN F, LER C et Coll.**
Long term survival estimates of cast gold inlays and onlays with their analysis of failures.
J Oral Rehabil 2000;**27**(6):461-472.

55-**SYLVERUD M, DAHL JE et HERO H.**
Corrosion and biocompatibility testing of palladium alloy casting.
Dent Mater 2001;**17**(1):7-13.

56- **TAKAHASHI T et GUNNE J.**
Fit of implant frameworks : an in vitro comparison between two fabrication techniques.
J Prosthet Dent 2003;**89**:256-260.

57-**TJAN A, DUNN J et GT BE.**
Marginal leakage of cast gold crowns luted with an adhesive resin cement.
J Prosthet Dent 1992;**67**(11):11-15.

58-**TJAN A, PEACH K, VANDENBURGH S et ZBARASCHUK E.**
Microleakage of crowns cemented with glass ionomer cement : effect of preparation finish and conditioning with polyacrilic acid.
J Prosthet Dent 1991;**66**(5):602-606.

59-**VRIJHOEF MMA et VAN DER ZEL JM.**
Oxidation of a gold-palladium PFM alloy.
J Oral Rehabil 1988;**15**:307-312.

60-**WAKABAYASHI N, AI M et IIJIMA K.**
Infrared gold brazing on titanium and Ti-6Al-4V alloy surfaces and its application to removable prosthodontics.
J Prosthodont 1999;**8**(3):180-187.

61-**WASSEL R W, WALLS AWG et STEELE JG.**
Crowns and extra-coronal restorations : materials selection.
Br Dent J 2002;**192**(4):199-211.

62-**WIRZ J et ADLER A.**
Incompatibilité métallique.
Schweiz Monatsschr Zahnmed 1989;**99**:183-185.

63-**WISKOTT H, MACHERET F, SUSZ C et Coll.**
Alliages Au-Pd ; microstructure de brasures conventionnelles infrarouges et soudures laser.
J Biomater Dent 1996;**11**:101-113.

64- **WTANABE I, WATANABE E et ATSUTA M.**
Tensile strength of soldered gold alloy joints.
J Prosthet Dent 1997;78(3):260-266.

65–**WU Y, MOSE JB, JAMESON LM et Coll.**
The effect of oxidation heat treatment on the porcelain bond strength in selected base metal alloy.
J Prosthet Dent 1991;**66**:439-444.

66-**YOSHIDA K et ATSUTA M.**
Effect of MMA-PMMA resin polymerization initiators on the bond strengths of adhesive primers for noble metal.
Dent Mater 1999;**15**(5):332-336.

67-**YOSHIDA K, TAIRA Y, MATSUMURA H et Coll.**
Effect of metal primers on bonding a prosthetic composite resin to metals.
J Prosthet Dent 1993;**69**(4):357-362.

TABLE DES ILLUSTRATIONS

Figure 1 : évolution du prix de l'or, du palladium et du platine de 1990 à 2004……...…7
Figure 2 : schémas des structures cubique centrée, cubique faces centrées et hexagonale compacte ……...9
Figure 3 : représentation de la cristallisation d'un métal au niveau macroscopique……....14
Figure 4 : courbe de traction .....……....19
Figure 5 : évolution du fluage au cours du temps…….……23
Figure 6 : mise en évidence du rôle des traitements thermiques sur les propriétés mécaniques d'un alliage Au-Ag-Cu-Pt ……....25
Figure 7 : croissance de la pellicule d'oxydation ……....29
Figure 8 : schéma de la micropile…….…38
Figure 9 : différentes formes de corrosion …….……..40
Figure 10 : quantification de la couleur……..……..56
Figure 11 : forces appliquées sur une dent porteuse d'inlay ou d'onlay…….60
Figure 12 : liaison chimique entre alliage et céramique……..75

Tableau 1 : classification des alliages selon le pourcentage en poids des principaux composants…….……..….15
Tableau 2 : propriétés mécaniques des alliages précieux……..18
Tableau 3 : dureté de différents biomatériaux…….....21
Tableau 4 : propriétés physiques des alliages précieux…….……24
Tableau 5 : propriétés thermiques des alliages précieux.....…….…27
Tableau 6 : point de fusion de différents métaux constitutifs d'alliages dentaires précieux …….…….…29
Tableau 7 : potentiel de quelques métaux…….…….32
Tableau 8 : échelle de corrodabilité des métaux et alliages pour usage dentaire ……35
Tableau 9 : biocompatibilité de quelques alliages…….…....59
Tableau 10 : exemples de références colorimétrique pour quelques métaux et alliages…….……..57
Tableau 11 : conditions d'oxydation de quelques alliages dentaires précieux…….……..78

Photo 1 : représentation de l'usure d'une couronne en or……..……....22
Photo 2 : illustration d'un cas de polymétallisme…….…....42
Photo 3 : adaptation d'inlay-onlay……....61

BLANCHARD (Guillaume). - Le point en 2004 sur l'utilisation des alliages précieux en odontologie.-
94 f., ill., tabl., 30 cm.-
(Thèse : Chir. Dent. ; Nantes ; 2004)
N°

Résumé de la thèse :

Les alliages précieux sont réputés être les plus performants pour certains types de reconstitutions prothétiques dentaires. Nous nous efforcerons de comprendre dans quelle mesure par une étude approfondie des alliages base or et base palladium surtout, car mieux connaître les matériaux c'est aussi mieux les indiquer en bouche. Quelques rappels structuraux ayant été préalablement établis, nous nous attacherons aux propriétés mécaniques, physiques, thermiques, optiques, chimiques et électrochimique des alliages précieux.

Nous aborderons, enfin, les différentes utilisations dentaires ainsi que leurs mise en œuvre et intérêts cliniques.

Rubrique de classement : Matériaux

Mots-clés : - Alliages dentaires
- Alliages d'or
- prothèse dentaire

MeSH : - Dental alloys
- Gold alloys
- Dental prothesis

Jury : Président M. Le Professeur Luc HAMEL
Assesseurs M. Le Professeur Bernard GIUMELLI
M. Le Docteur Brigitte PERON
Directeur : M. Le Docteur Henri LOGET

Adresse de l'auteur : BLANCHARD Guillaume
23, avenue de la gare de Legé
44200 NANTES