

# LA ZIRCONNE

On trouve l'oxyde de zirconium ( $ZrO_2$ ) à l'état naturel sous forme de minerai rare appelé Baddeleyite (fig.1) dont les principaux gisements sont situés en Afrique du Sud et le sable zirconifère d'Australie constitué de 67% de silicate de zirconium. L'utilisation de la zircone à l'état naturel se limite sous forme de poudre abrasive ou d'additif de renfort car elle se fissure. Son système cristallin est monoclinique.



## Les différentes structures cristallographiques de la zircone

Sa structure allotropique la rend instable, c'est pourquoi il est nécessaire de la stabiliser artificiellement.

- De la température ambiante jusqu'à  $1170^{\circ}C$ , sa structure est organisée sous forme de mailles monocliniques et ne présente aucune propriété mécanique intéressante.
- De  $1170^{\circ}C$  à  $2370^{\circ}C$  sa structure se transforme en phase quadratique, dite également "tétraogonale" et présente sous cette forme toutes les propriétés mécaniques recherchées de la zircone.
- Au-dessus de  $2370^{\circ}C$  la structure passe en phase cubique, n'offrant à nouveau plus aucun intérêt quant à ses propriétés mécaniques.
- Lors de son refroidissement, le phénomène s'inverse : De la phase quadratique ( $1170^{\circ}C$  à  $2370^{\circ}C$ ), en descendant sous  $950^{\circ}C$  elle retrouve sa phase monoclinique et perd ses propriétés mécaniques recherchées.

Il convient donc de forcer sa structure à maintenir artificiellement sa maille quadratique en dessous de  $950^{\circ}C$  afin de conserver toutes ses propriétés mécaniques.

On retrouve la zircone stabilisée sous différentes formes :

- Applications diverses : Billes de broyage, sondes à oxygène, lames de couteaux et de rasoirs, buses, composants pour fibres optique, outils de précision etc....
- Applications médicales : implants dentaires piliers d'implants dent unitaire bridge etc....

## Préparation de la poudre

Pour travailler la poudre et la mettre en forme avant frittage, il est nécessaire d'y incorporer des éléments minéraux et organiques tels que des lubrifiants, des plastifiants, des colles, des colorants etc....

Cette opération est réalisée selon le principe de l'atomisation qui consiste à réduire un corps en fines particules solides en partant d'un état liquide ou pâteux.

Pour ce qui nous concerne, une barbotine est réalisée avec de la poudre de zircon et les différents composants nécessaires à sa mise en forme puis elle est propulsée dans un atomiseur qui provoque la pulvérisation des liquides et l'apparence finale du mélange se présente sous forme de granulés microscopiques de différentes tailles proches de celles du talc. C'est par exemple le procédé utilisé pour la fabrication du lait en poudre.

## Préparation des blocs

La poudre ainsi préparée peut être mise en forme dans des moules et subir ensuite une pression isostatique (pression verticale couplée à une pression horizontale) de plus de 1000 bars afin d'éliminer tout espace entre les grains dans le but de densifier au maximum le matériau. Ceci contribue à l'obtention d'un bloc homogène dense et sans défaut. Les propriétés mécaniques du matériau après frittage dépendent directement de la densité à l'état cru.

Sa consistance avant frittage est celle d'une craie, suffisamment solide pour être usinée mais demandant bien des précautions pour ne pas détériorer la maquette en cours de manipulation.

## Le frittage

Lors du frittage, la jonction entre les grains se fera aisément s'ils sont préalablement collés les uns aux autres, d'où l'importance d'une bonne densité avant frittage. S'il subsiste des défauts entre les grains, les propriétés mécaniques du matériau chuteront et nous serons en présence d'un matériau fragilisé.

Nous retrouvons deux types de frittage :

- Frittage naturel réalisé dans un four en milieu atmosphérique à une température d'environ 1350°C. La plupart des fabricants de pièces prothétiques en zircon ont recours à ce type de frittage.
- Frittage sous pression (HIP *Hot Isostatic Pressing*) signifie un frittage sous haute pression isostatique. Cette opération nécessite un four particulier permettant pendant le frittage, d'exercer une pression pouvant aller jusqu'à 1200 bars sur les pièces présentes dans la chambre. Ce mode opératoire est très onéreux et non rentable sur de petites quantités. On a donc dans notre application, recours au HIP seulement pour le frittage des blocs en grandes quantités.

## Il existe deux sortes de ZIRCONE : HIP – TZP

### **HIP: HOT ISOSTATIC PRESSING**

La zircone HIP est depuis plus longtemps sur le marché, on peut d'ores et déjà parler d'un recul de 12 ans.

Les blocs de zircone sont pressés iso statiquement à 1500° ce qui veut dire qu'ils sont " frittés. Les blocs ont déjà atteint leur dureté maximale. Aux environs de 1300 MPA ou plus.

**L'avantage incontestable** : est qu'il n'y aura plus de variation dimensionnelle. Les bridges ou abutments ne pourront plus changer de forme ou de dimension.

**Inconvénient** : Par contre cette zircone HIP est très difficile à usiner ; la zircone étant un matériau très résistant au meulage et à l'usinage. On peut compter 50 heures d'usinage pour un bridge de 14 éléments. Seules des machines issues des techniques CAD /CAM ou CFAO peuvent usiner les blocs de zircone HIP. Elles doivent être puissantes et résistantes.

Elles sont de ce fait très coûteuses.

Quant aux fraises, elles ne résistent pas longtemps à l'usinage.

### **TZP : TETRAGONAL ZIRCONIA POLYCRISTALS**

La zircone TZP est arrivée plus tard sur le marché de la prothèse sans métal. La première machine usinant la zircone TZP dont nous avons eu connaissance était la LAVA CAM de la firme ESPE début 2000.

Puis de nombreuses autres machines CAD CAM (CFAO) ont fait leur apparition.

L'avantage de fraiser une zircone pré frittée est incontestable, puisque les blocs de zircone TZP ont la consistance d'une craie très homogène.

Il faudra par contre prendre en compte que la zircone TZP rétracte lors du frittage, et de beaucoup. On évalue cette rétraction entre 20% et 25% Les maquettes seront donc toutes fraisées plus grandes afin d'avoir la dimension exacte après frittage.

Les pièces usinées devront être frittées. Et ceci à haute température (1500°) ce qui implique de disposer d'un four performant et très précis. Le résultat ainsi obtenu est parfait si on respecte le protocole à la lettre. Sinon ; il est clair que l'on doit s'attendre à de mauvaises surprises Cela implique du temps et du savoir

## L'usinage des pièces prothétiques

Il existe deux modes principaux d'usinage

- L'usinage avant frittage

Il est le plus utilisé car moins onéreux à la production. L'usinage dans un bloc avant frittage est beaucoup plus rapide ( $\pm 6$  mn à l'unité), use moins d'outils, fatigue moins les machines nécessitant de ce fait moins de frais de maintenance. Il convient par contre de savoir gérer le retrait après frittage pour obtenir des pièces parfaitement ajustées. Ce retrait est de l'ordre de 22% dans un bloc cru . Il existe des méthodes pour le réduire en incorporant certains éléments mais qui risquent de compromettre la densité du matériau donc ses propriétés mécaniques.



a) maquette en cire posée sur bloc en zircone crue  
b) chape usinée avant frittage  
c) la même chape après frittage  
Doc diadem.

- L'usinage après frittage

De plus en plus délaissé par les fabricants du fait de son coût à la production. L'usinage dans un bloc fritté et souvent HIP (car c'est l'intérêt majeur) nécessite beaucoup de temps ( $\pm 45$  mn à unités), beaucoup d'outils, fatigue les machines et réclame une maintenance importante. La gestion du retrait par contre, est éliminée puisqu'il a eu lieu en amont, lors du frittage du bloc.



Fig ... Bridge usiné dans un bloc de zircone HIP  
Doc. Hint-Els.

## La biocompatibilité

L'intérêt majeur des systèmes "tout céramique" est avant tout leur biocompatibilité et ensuite leur contribution esthétique. La zircone, ce nouveau biomatériau apporte l'un et l'autre en plus de l'extraordinaire solidité des pièces prothétiques ainsi réalisées grâce à ses propriétés mécaniques très élevées.

Le Professeur Sami SANDHAUS à Lausanne travaille depuis la fin des années 1950 sur la mise en œuvre d'implants qui n'induisent pas de relargage d'oxydes dans les tissus osseux tels ceux provenant des implants métalliques. Son premier implant céramique CBS (Cristalline Bône Screw) réalisé en oxyde d'alumine a vu le jour en 1960. Ses travaux ont permis de mettre en évidence les qualités exceptionnelles des implants minéraux qui possèdent une similitude de structure avec celle du tissu osseux et si elle est utilisée sous forme d'oxyde de zirconium, on peut vraiment parler de biocompatibilité. Un nouveau matériau, la zircone TZP, 5 fois plus résistant que les matériaux précédents, a été mis au point et a permis, toujours par le même inventeur, la réalisation de l'implant "Zircone millenium".

Plus de 10 années d'expérience ont prouvé qu'à long terme, l'adaptation au milieu environnant des implants en oxyde de zirconium était exceptionnellement bonne.

Les qualités de la zircone sont de premier ordre, citons-en quelques-unes :

- Une résistance mécanique exceptionnelle, permettant la réalisation d'implants robustes et de pièces fines comme les tenons endo radiculaires
- L'absence de corrosion *in vivo* ce qui élimine les produits de relargage disséminés dans l'organisme par les métaux
- Une inertie complète vis-à-vis des moyens d'investigation modernes comme le scanner ou l'I.R.M. dont les images sont perturbées par les implants métalliques

(Pr. Sami Sandhaus)

Toutes les pièces prothétiques réalisées en zircone doivent aujourd'hui répondre aux normes ISO et avoir satisfait aux tests de biocompatibilité.