

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

*MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR*

*ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE*

**UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE**

**FACULTE DES SCIENCES EXACTES**

**DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**

N° d'ordre:

Série:

MEMOIRE

Présenté pour obtenir le Diplôme de Magister en Physique

Spécialité: **Sciences des Matériaux**

Option : **Métallurgie**

**THEME**

*Caractérisation d'une céramique dentaire  
nanostructurée utilisant le système IPS E-max*

**PAR**

***RAHAL BADIS***

Soutenu le : 16/06/2011

**Devant le jury :**

<b>Président :</b>	D. HAMANA	Prof.	Université Mentouri - Constantine
<b>Rapporteur :</b>	M. BOUCHEAR	Prof.	Université Mentouri - Constantine
<b>Examineurs:</b>	S. CHEKROUD	Prof.	Université Mentouri - Constantine
	C. BOUDAREN	Prof.	Université Mentouri - Constantine

# DEDICACES

*Au nom de Dieu le clément et le Miséricordieux et en termes d'amour et de fidélité, je dédie ce présent mémoire :*

*Aux deux êtres les plus précieux au monde*

*Ma MERE et mon PERE*

*QUE DIEU LES PROTEGE*

*A ceux qui m'ont entouré et soutenu*

*Mes SOEURS et mes FRERES*

*Mes beaux Frères*

*Mes nièces et mes neveux*

*Pour leur affection, leur soutien et leur compréhension qu'ils m'ont  
prodigués*

*Durant toutes ces années de dur labeur*

*Ainsi qu'aux deux familles : RAHAL et KHALED*

*Et à tous ceux que j'aime.*

## **Remerciements**

*J'ai effectué ce travail de mémoire de Magister au Laboratoire de Transformations de Phases, du Département de Physique de la Faculté des Sciences Exactes de l'Université Mentouri-Constantine.*

*Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de mémoire Mr Merzoug BOUCHEAR, Professeur à l'Université Mentouri-Constantine, pour m'avoir donné l'opportunité de travailler dans son équipe ainsi que pour ses conseils avisés.*

*Je remercie Mr le Docteur R. KOUTCHOUK ALI, Enseignant-chercheur au Département de Chirurgie Dentaire de la Faculté de Médecine de l'université Mentouri-Constantine pour m'avoir assisté dans ce travail.*

*Je remercie Mr D. HAMANA, Professeur et Directeur du Laboratoire de Transformations de phases du Département de Physique de la Faculté des Sciences Exactes de l'Université Mentouri-Constantine, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence de ce jury malgré ses nombreuses obligations.*

*Je remercie Mr S. CHEKROUD, Professeur au Département de Physique et Vice-recteur chargé de la post-graduation, de l'habilitation et de la recherche scientifique à l'Université Mentouri-Constantine, qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner mon travail malgré ses énormes charges pédagogiques et administratives.*

*Je remercie Mr C. BOUDAREN, professeur au Département de Chimie à l'université Mentouri de Constantine pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de juger ce travail.*

*Je remercie également l'ensemble des membres du laboratoire pour leur gentillesse et leur soutien, M. BENGUEDOUAR, A. HERZI, L. CHETIBI, Z. BELAMRI, A. HAYOUN, M. HACHOUF, D. FAR, S. KHARFI, L. NOUICER ... et à toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail au niveau du laboratoire de transformation de phases.*

# **TABLE DES MATIERE**

INTRODUCTION GENERALE .....	1
-----------------------------	---

## ***Chapitre I: STRUCTURES DES ALLIAGES ET CERAMIQUES***

I. INTRODUCTION .....	3
II. DEFINITIONS .....	3
II.1. Nanosciences .....	3
II.2. Nanotechnologies .....	3
II.3. Nanomatériaux .....	3
II.4. Nano-objets .....	3
II.5. Nanoparticule .....	4
II.6. Matériaux nano-poreux .....	4
II.7. Nano-composites .....	4
II.8. Nano-systèmes .....	4
III. DIFFERENTS TYPES DES NANOMATERIAUX .....	4
III.1. Matériaux nanochargés ou nanorenforcés .....	4
III.2. Matériaux nano-structurés en surface .....	4
III.3. Matériaux nano-structurés en volume .....	5
IV. LES ALLIAGES DENTAIRES .....	5
IV.1. Introduction .....	5
IV.2. Les alliages de métaux précieux .....	5
IV.3. Les alliages semi-précieux .....	6
IV.4. Les alliages non-précieux .....	8
IV.5. Composition et propriétés des alliages dentaires .....	9
IV.6. Le titane et ses alliages .....	12
IV.7. Comportement à chaud des alliages dentaires .....	16
V. LES CERAMIQUES .....	18
V.1. Introduction .....	18
V.2. Structures des céramiques .....	20

## ***Chapitre II: LES VITROCERAMIQUES DENTAIRES***

I. LES VITROCERAMIQUE .....	32
I.1. Introduction .....	32
I.2. Historique .....	32
I.3. Obtention d'une vitrocéramique .....	33
I.4. Propriétés des vitrocéramiques .....	36
I.5. Vitrocéramiques à base de verres d'oxydes .....	41
I.6. Vitrocéramiques d'oxyfluorures .....	45
I.7. Vitrocéramiques de chalcogénures .....	45
II. LES CERAMIQUES DENTAIRES .....	47
II.1. Introduction .....	47
II.2. Céramique basse fusion (Ex: dentCeram LF) .....	47

## ***Chapitre III: DENT NATURELLE ET ARTIFICIELLE***

I. LA DENT NATURELLE .....	57
I.1. Introduction .....	57
I.2. Structure de la dent naturelle .....	57
I.3. Les trois composantes de la couleur .....	61
I.4. Trajet optique dans la dent .....	61
I.5. Forme de la dent naturelle .....	62
II. LA DENT ARTIFICIELLE .....	62
II.1. La vitrocéramique IPS Empress 2 à base de cristaux d'apatite .....	63
II.2. La vitrocéramique IPS e.max à base de cristaux d'apatite .....	63

## ***Chapitre IV: MATERIAUX ET METHODES EXPERIMENTALES***

I. MATERIAUX UTILISES .....	66
II. TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES .....	67
II.1. Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) .....	67
II.2. Diffraction des rayons X .....	69

II.3. Microdureté Vickers .....	70
II.4. Les essais de mesure de l'indice de réfraction .....	72
II.5. La spectroscopie Infrarouge .....	73
II.6. Les essais de corrosion .....	74

***Chapitre V: RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRETATIONS***

I. Résultats de la diffraction des rayons X .....	76
II. Résultats de l'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) .....	80
III. Paramètres cinétiques : Détermination de l'énergie d'activation .....	85
IV. Résultats de la spectrométrie Infra Rouge à Transformer de Fourier .....	88
V. Résultats des mesures de l'indice de refraction .....	93
VI. Résultats de mesure de la microdureté .....	97
V II. Résultats de L'essais de la corrosion .....	102
V II.1. Corrosion électrochimique .....	102
V II.2. La perd de masse .....	103
CONCLUSION GENERALE .....	107
REFERENCES .....	109

## **INTRODUCTION GENERALE**

Aujourd'hui, un beau sourire semble refléter un certain style de vie. En effet, embellir leur visage est l'un des objectifs premiers des patients qui demandent des soins dentaires électifs. Il est démontré que le tiers inférieur du visage joue un rôle primordial dans la perception de l'esthétique faciale et que la présence et la teinte des dents est l'une des principales préoccupations de nos patients.

Pour répondre à ces demandes croissantes, la physique et la dentisterie adhésive se sont très largement développées au cours des dernières années pour connaître une véritable « révolution silencieuse », surtout pour de nouveaux matériaux composites de plus en plus performants n'ont cessé de se développer.

Ce double développement permet aujourd'hui de réaliser des fabrications et des restaurations qui confèrent un résultat esthétique et fonctionnel optimal.

Au niveau de notre laboratoire de recherche nous travaillons sur une céramique dentaire à base de disilicate de lithium utilisant le système IPS e.max qui a récemment été développée pour répondre aux besoins cliniques.

Des matériaux hautement esthétiques disposent de hautes propriétés mécaniques peuvent être mis en oeuvre selon la technique de pressée ou d'usinage. Opter pour IPS e.max, c'est choisir de tirer avantage des possibilités illimitées et inattendues qu'offre ce système quel que soit le mode d'élaboration choisi et le degré de personnalisation que vous souhaitez apporter à vos réalisations. Le nouveau système tout céramique IPS e.max comprend des matériaux hautement esthétiques ayant de hautes caractéristiques mécaniques pouvant être fabriqués selon la technique de pressée ou d'usinage. Ce système est polyvalent et économique.

La composition de la céramique dentaire du système IPS e.max est totalement nouvelle ainsi que le système IPS Empress 2 avec des propriétés intrinsèques nettement supérieures du point de vue optique avec un domaine d'application plus large. Les propriétés de cette nouvelle céramique combinées à la technique adhésive, avec l'avantage de pouvoir

mordancer le matériau IPS e.max, facilite la préservation de la dent dans le cadre de la préparation conventionnelle des couronnes.

Dans le cadre de notre travail, caractérisation d'une céramique dentaire nanostructurée utilisant le système IPS e.max, on a utilisé plusieurs méthodes expérimentales :

- La diffraction des rayons X.
- Essais par analyse calorimétrique différentielle à balayage (D.S.C).
- Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).
- Essais de mesure de l'indice de réfraction.
- Mesure de la microdureté.
- La corrosion.

Ce manuscrit est organisé en cinq chapitres:

**Le chapitre I** est consacré à une introduction sur les différents types et structures à l'échelle nanométrique. Nous présentons les différents types des matériaux dentaires par quelques exemples avec leurs comportements. Ce chapitre se termine par un aperçu sur les céramiques et leurs deux structures existantes.

**Dans le chapitre II**, quelques aspects généraux ayant trait aux vitrocéramiques et céramiques dentaires sont rappelés.

**Dans le chapitre III**, nous décrivons la dent naturelle avec deux exemples sur la dent artificielle.

**Le chapitre IV** détaille la méthode de préparation des échantillons ainsi que les différentes techniques de caractérisation utilisées.

**Dans le chapitre V**, nous regroupons les différents résultats obtenus et leurs interprétations : les études réalisées sur la céramique dentaire avec la détermination de la structure, la dureté, la transformation de phase existante, la caractéristique optique, la caractéristique électrique, l'analyse calorimétrique et l'analyse par spectromètre infrarouge à transformée de Fourier.

Enfin, nous terminons ce mémoire par une conclusion générale et une liste des références bibliographiques utilisées.



# Chapitre I

## STRUCTURES DES ALLIAGES ET CERAMIQUES

### I. INTRODUCTION

Les nanoparticules métalliques font l'objet d'un intérêt croissant dans divers domaines de sciences et de technologies. Ces petites particules individualisées possèdent bien souvent des propriétés différentes de leurs équivalents agglomérés. Elles possèdent des propriétés physiques et chimiques spécifiques différentes de celles de l'état massif dont l'intérêt est non seulement dans leurs applications technologiques mais aussi il constitue un modèle d'étude fondamental de croissance de la matière.

### II. DEFINITIONS

#### II.1. Nanosciences

Les nanosciences étudient les propriétés des objets de taille inférieure à quelques centaines de nanomètres (nm). Elles s'intéressent à l'étude des phénomènes, la manipulation de la matière aux échelles atomiques, moléculaires et macromoléculaires, où les propriétés (physico-chimiques) diffèrent sensiblement de celles qui prévalent à une plus grande échelle.

#### II.2. Nanotechnologies

Les nanotechnologies peuvent être définies comme l'ensemble des études et des procédés de fabrication et de manipulation de structures, de dispositifs et de systèmes matériels à l'échelle du nanomètre (nm).

Les nanotechnologies se définissent aussi comme la préparation, la caractérisation, la manipulation et le contrôle d'atomes ou de petits groupes d'atomes ou de molécules en vue de construire de nouveaux matériaux dotés de nouvelles propriétés uniques.

#### II.3. Nanomatériaux

Un nanomatériau est un matériau possédant des propriétés particulières à cause de sa structure nanométrique. Cette structure est habituellement issue de la nanotechnologie.

#### II.4. Nano-objets

Le terme ne possède pas une définition unique. Pour certains, un nano-objet est un objet dont toutes les dimensions dans l'espace sont de l'ordre du nanomètre (on entend par là comprises entre 1 et 100 nanomètres). Pour d'autres, il s'agit d'un corps dont au moins une des

dimensions (longueur, diamètre, épaisseur) est de cet ordre. Nous adopterons ici l'acception large, à cause des nanotubes de carbone qui, bien qu'ayant un diamètre de quelques nanomètres, peuvent désormais atteindre une longueur de l'ordre du centimètre.

### **II.5. Nanoparticules**

Une nanoparticule est un assemblage de quelques centaines à quelques milliers d'atomes, formant un objet de taille nanométrique (1 à 100 nm). Là encore, la définition n'est pas arrêtée. La plupart des nanoparticules sont des agrégats de petites molécules ou d'atomes.

### **II.6. Matériaux nano-poreux**

Les matériaux nano-poreux sont des matériaux dans lesquels les atomes laissent des pores de taille nanométrique qui peuvent être en forme de « cages » ou de tubes. Le principal intérêt de ces composés poreux est d'être exploitables en séparation de gaz, en catalyse, en tamisage moléculaire, mais aussi d'offrir des potentialités remarquables comme structure hôte pour des molécules à propriétés optiques non linéaires ou magnétiques.

### **II.7. Nano-composites**

Un nano-composite est constitué de nano-objets incorporés dans une matrice d'oxyde ou de polymère. Selon leur nature, l'incorporation des nano-objets peut modifier les propriétés du matériau : résistance mécanique, flexibilité/rigidité, propriétés thermiques, électriques, magnétiques...

### **II.8. Nano-systèmes**

Il s'agit d'atomes, molécules, nano-objets peuvent être utilisés comme briques élémentaires pour des réalisations plus complexes. On parle alors de nano-systèmes [1].

## **III. DIFFERENTS TYPES DES NANOMATERIAUX**

Un nanomatériau est constitué de nano-objets dont la taille est comprise entre (1 et 10 nm) qui présente des propriétés spécifiques de l'échelle nanométrique. Ces matériaux peuvent être regroupés selon trois familles de produits [2].

### **III.1. Matériaux nanochargés ou nanorenforcés**

Ces matériaux sont élaborés par incorporation de nano-objets dans une matrice organique ou minérale afin d'apporter une nouvelle fonctionnalité ou de modifier des propriétés mécaniques, optiques, magnétiques ou thermiques. Les nano-composites en sont un exemple [3].

### **III.2. Matériaux nano-structurés en surface**

Ces matériaux sont recouverts soit d'une ou plusieurs nanocouches, soit de nanoparticules qui forment un revêtement bien défini, permettant de doter la surface de

propriétés (résistance à l'érosion, résistance à l'abrasion, hydrophilie, etc.) ou de fonctionnalités nouvelles (adhérence, dureté, aspect, etc.) [4].

### **III.3. Matériaux nano-structurés en volume**

Ces matériaux possèdent une structure intrinsèque nanométrique qui leur confère des propriétés physiques particulières. Les nano-objets sont, dans ce cas, les éléments constitutifs du matériau massif [4].

## **IV. LES ALLIAGES DENTAIRES**

### **IV.1. Introduction**

Les alliages métalliques utilisés en art dentaire sont en contact permanent avec les fluides et les tissus vivants de la bouche, de plus ils subissent des contraintes complexes au cours de la mastication. A cet effet, ces alliages dentaires doivent posséder certaines qualités qui sont nécessaires à leur utilisation :

- l'absence de toxicité et une bonne résistance à la corrosion
- une dureté modérée (180-220 Hv) pour pouvoir résister à l'usure sans pour cela altérer les dents antagonistes naturelles ou artificielles.
- une limite élastique élevée (400 MPa min) et une grande rigidité pour que l'alliage ne subisse pas en bouche des déformations permanentes.
- une température de fusion inférieure à 1400°C, permettant ainsi l'utilisation de moyens classiques de laboratoire.
- les céramo-métalliques doivent en plus avoir un coefficient d'expansion thermique adapté aux porcelaines à bas point de fusion et être capables d'engendrer des liaisons fortes (70 MPa min).

L'alliage sur lequel Silver et al. [5] réussirent en 1956 à faire adhérer la porcelaine était à base de platine. Depuis, les alliages dentaires ont connu un développement remarquable sur les plans: composition, propriétés mécaniques et électrochimiques.

A l'heure actuelle, trois grandes familles sont utilisées dans la technique céramique - métal :

- les alliages de métaux précieux
- les alliages semi-précieux
- les alliages non précieux

### **IV.2. Les alliages de métaux précieux**

Les avantages de ces alliages sont nombreux, en particulier, sur le plan biologique et pour leur résistance à la corrosion [6].

Ils sont constitués essentiellement d'or, de platine de palladium avec de petites quantités de fer, d'indium et d'étain agissant comme éléments durcissants.

- **L'or (Au)**

Inerte chimiquement, il augmente la résistance à la corrosion. Il confère à l'alliage sa ductilité et augmente la densité et il élève la température de fusion. Il se combine, lors du traitement thermique de l'alliage, avec le cuivre pour durcir l'alliage et il donne à l'alliage la couleur jaune.

- **Le platine (Pt)**

Inerte chimiquement, il augmente la dureté. Additionné à l'or, il améliore encore la résistance à la corrosion. Son utilisation est limitée car il élève le point de fusion et au-delà de 12% il blanchit l'alliage.

- **Le palladium (Pd)**

Son rôle est similaire à celui du platine. Très peu actif chimiquement, il augmente la dureté et la température de fusion de l'alliage et il participe aussi à sa résistance à la corrosion. Il diminue la densité de l'alliage et rend blanche l'alliage plus que tout autre constituant (il suffit de 5 à 6% de palladium pour le blanchir complètement).

- **Le gallium (Ga), l'indium (In) et l'étain (Sn)**

Ces métaux très réactifs chimiquement abaissent le point de fusion [7].

### **IV.3. Les alliages semi-précieux**

Ces alliages ont été développés afin de réduire la teneur en or, dont le coût est très élevé. On distingue:

- les alliages Or-Palladium-Argent (**Au-Pd-Ag**): ils sont apparus sur le marché en 1972, leur composition est généralement la suivante:

<b>Au</b>	<b>Pd</b>	<b>Ag</b>	<b>In</b>	<b>Sn</b>
49 - 55%	25 - 32%	12 - 16%	0 - 7%	0 - 4%

Civjan et al. [8] ont mené une étude sur les caractéristiques de ces alliages dans laquelle ils ont montré qu'une différence minime de composition influe sur la coulabilité, la taille des grains et les propriétés mécaniques et que les traitements thermiques effectués après la cuisson des porcelaines n'ont pas d'effets durcissants sur ces alliages.

- les alliages palladium-argent: Ils contiennent du palladium et de l'argent comme éléments de base avec des additions mineures d'étain et d'indium. La dureté de ces alliages croît proportionnellement à la teneur d'étain et d'indium, d'après Tucillo [9], mais leur inconvénient tient à la présence d'argent qui décolore la porcelaine au niveau du bord cervical des éléments céramo-métalliques.

Le tableau 1 donne la composition de quelques alliages commerciaux précieux et semi précieux [10].

	Alliage	Elément						
		Au	Pd	Ag	Sn	In	Pt	Fe
Alliages semi-précieux	CAMEOLITE	0.95	49.95	42.20	6.66	-	-	-
	CERAMCO WHITE	50.09	30.28	14.73	2.26	2.34	-	-
	S.M.G.W	49.06	31.61	14.98	4.14	-	-	-
Alliages précieux	CAMEO	51.50	29.50	12.10	-	6.80	-	-
	VIVOSTAR	54.20	25.40	15.70	4.60	-	-	-
	CERAMCO	87.70	4.60	1.00	-	0.60	6.10	0.20
	CERAMCO N°1	84.00	2.00	2.70	0.40	0.50	10.00	0.20

**Tableau 1:** Composition de quelques alliages précieux et semi – précieux [10].

- les alliages de palladium sans argent: ces alliages sont riches en palladium et exempts d'argent avec des additions mineures d'or, de zinc, d'indium, d'étain et de gallium. En regardant la composition de ces alliages, donnée dans le tableau 2 [11], on trouve la présence du cuivre. Or, sa présence dans les alliages céramo-métalliques est néfaste, car il diffuse sur des distances considérables en provoquant des colorations non recherchées des porcelaines [12].

SIGNAL	75% Pd; 14% Cu; 8% Zn; 2% Au
NATURELLE	77-80% Pd; 8-11% Cu; 1-4% Au; Ga
OPTION	79% Pd; 2% Au; Cu; Ga
NATURELLE LITE	70-75% Pd; 4-9% Cu; Ga; In; Sn; B

**Tableau 2:** Composition des alliages riches en palladium [11].

Ces alliages contiennent de 70 à 80% de palladium, de 4 à 20% de cuivre et de 3 à 9% de gallium, l'association pallium-cuivre donne à certains de ces alliages un oxyde de teinte très soutenue qu'il est difficile de masquer parfaitement avec les opaques. La liaison céramo-métallique est de bonne qualité. La rigidité et la résistance au fluage ne sont pas aussi élevées que pour les alliages palladium-argent. Les grands bridges sont donc contre-indiqués [7].

Ce sont en général des alliages complexes dont il est difficile d'établir une classification pratique d'après leur composition. Leurs domaines d'applications sont très larges, on peut citer :

- les superalliages (aéronautique).
- les alliages à propriétés magnétiques spéciales.
- les alliages pour outils et pour résistance à l'abrasion.
- les alliages aux applications spécifiques, tels que ceux utilisés en odontologie.

#### **IV.4. Les alliages non-précieux**

Les alliages les plus utilisés dans la liaison céramique-métal sont à base de cobalt et de chrome. Leur développement en odontologie est une des applications les plus récentes en raison de leur bonne tenue en milieu salivaire et physiologique en général [12].

Deux grandes classes d'alliages non précieux peuvent être distinguées: les alliages à base de nickel et de chrome et les alliages à base de cobalt et de chrome [13].

➤ Les alliages **nickel-chrome**, encore appelés « **superalliages** », se sont développés dans l'industrie vers 1930 pour répondre aux besoins d'alliages inoxydables résistants à haute température, dans l'industrie aéronautique, puis dans toutes les industries. Au niveau odontologique, il fallait attendre les années **60** pour développer l'usage des constructions prothétiques fixées, unitaires ou plurales [13].

➤ Les alliages **cobalt-chrome**, improprement désignés sous le nom commercial déposé de « **stellite** » ont été utilisés dans leur première application odontologique dans la confection des châssis métalliques de prothèses amovibles partielles et en orthopédie dento-facial, en raison de leur excellente rigidité sous faible épaisseur et de leur bonne tolérance biologique [14].

- Les alliages vont cristalliser en donnant des structures dendritiques. Parfois au sein de cette matrice dendritique peuvent apparaître des précipitations plus ou moins fines de composés intermétalliques. Les zones interdendritiques sont constituées par des précipités massifs ou par des eutectiques lamellaires. C'est à leur niveau que l'on observe des ruptures

de type fragile. Les joints de grains sont parfois le siège d'un phénomène de précipitation [13].

- Le nickel constitue avec le chrome et le molybdène la matrice dendritique et interdendritique des alliages **Ni-Cr-Mo**, sous la forme d'une solution solide de substitution.

Il en est de même pour le Cobalt au sein des alliages **Co-Cr-Mo**.

- Les éléments participants à la formation des précipités dans la matrice sont le **molybdène**, le **chrome**, le **silicium**, le **bore**, le **carbone** et l'**aluminium**.

- Le **molybdène associé au nickel et au chrome** participent à la formation des phases intermédiaires qui se forment dans les zones interdendritiques des alliages base **Ni-Co**.

- Le **carbone** participe également avec le chrome et le molybdène à la formation des carbures principalement du type  $M_{23}C_6$ . Ces carbures peuvent également précipiter aux joints de grains et modifient ainsi les propriétés mécaniques de l'alliage.

- Le **silicium**, peut également former avec le **nickel** des précipités très fins **Ni<sub>3</sub>B-Ni<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>** [15] dans ces zones. Il améliore la coulabilité.

- Le **bore** forme avec le **nickel** des composés intermétalliques **Ni<sub>3</sub>B** qui contribuent à abaisser le point de fusion de l'alliage.

- Le **chrome** va conférer à l'alliage la résistance à haute température [16].

#### **IV.5. Composition et propriétés des alliages dentaires**

Le tableau 3 donne la composition chimique de quelques alliages dentaires classiques. Ces alliages ont une température de fusion comprise entre 1290 et 1395°C. La surchauffe de ces alliages entraîne un grossissement des grains et une diminution des propriétés mécaniques [12].

C'est pour cette raison que l'on doit contrôler exactement la température de fusion pendant la coulée. Du point de vue pratique, les propriétés les plus importantes sont la limite élastique, l'allongement et le module d'élasticité. De ce fait, les tests de traction et de dureté constituent la base de comparaison des propriétés mécaniques des alliages dentaires. En général, les alliages dentaires répondent aux traitements thermiques de durcissement. En effet, un traitement thermique entre 350 et 500°C pendant 15 minutes est suffisant pour améliorer la dureté des alliages précieux et semi-précieux. Pour les alliages non précieux, les températures atteintes sont voisines de 700°C et les temps de maintien sont de l'ordre de 15 minutes [12].

	Vitallium	Nobilium	Wisil	Croform	Virillium	Ticonium	Witpam
<b>Co</b>	62.5	65.0	66.2	60.0	67.9	28.7	45.5
<b>Cr</b>	30.8	28.0	27.0	30.0	24.1	27.4	28.3
<b>Mo</b>	5.1	5.0	4.5	5.0	5.3	4.6	-
<b>Ni</b>	-	0.1	-	-	1.4	37.5	24.4
<b>C</b>	0.4	0.4	0.35	n.d	n.d	0.2	0.1
<b>Si</b>	0.3	0.05	0.4	n.d	n.d	0.2	1.1
<b>Mn</b>	0.5	0.1	1.0	n.d	n.d	-	0.7
<b>Fe</b>	0.7	0.5	<1.0	n.d	n.d	-	-

**Tableau 3:** Composition chimique de quelques alliages dentaires (% poids) [17].

Quelques propriétés mécaniques des alliages cités précédemment sont consignées dans le tableau 4.

Alliage	Etat	Dureté Vickers	Limite Elastique (MPa)	Charge à la rupture (MPa)	Allongement (%)
Vitallium	brut de coulée	388	400	670	4.1
Nobilium	brut de coulée	-	607	1160	3.8
Wisil	brut de coulée	362	600	849	10.2
Croform	brut de coulée	390	345	690	5.0
Virillium	brut de coulée	295	442	676	10.0
Ticonium	brut de coulée	336	324	504	0.8
Witpam	brut de coulée	378	511	621	1.2

**Tableau 4:** Propriétés mécaniques de quelques alliages dentaires [17].

La connaissance des propriétés physiques et thermiques est d'une grande importance, car, elle permet une bonne élaboration des pièces prothétiques. Les facteurs qui influent sur la coulabilité des alliages et la précision des pièces coulées sont :



- **l'intervalle de fusion:** Ce facteur détermine l'aptitude au moulage. La coulabilité varie en sens inverse de l'intervalle fusion [12].

- **la conductivité thermique:** Influe également sur la coulabilité et l'aptitude au soudage. Elle est élevée pour les alliages contenant une teneur assez élevée d'argent, puisque ce dernier est le métal qui possède la meilleure conductivité thermique [12].

- **la masse volumique:** La pression d'injection des alliages est fonction de leurs masses volumiques. Les alliages **Co-Cr** sont considérés comme des alliages légers par rapport aux alliages précieux et semi-précieux. De ce fait, il faut prévoir une masse d'alliage **Co-Cr** plus importante que nécessaire pour obtenir lors de la centrifugation une pression d'injection suffisante donnant alors une coulabilité satisfaisante [12].

- **le coefficient de dilatation thermique:** Il a un rôle important dans la liaison céramique-métal. Ce coefficient doit être adapté à celui des porcelaines dentaires qui est de  $14.10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  entre 20 et  $620^{\circ}\text{C}$  [12].

Le tableau 5 montre une comparaison des alliages **Co-Cr** et **Ni-Cr** avec les alliages d'or [18], et le tableau 6 donne les propriétés des tissus dentaires et de la céramique comparées à celles d'un alliage **Co-Cr** [18,19].

	Propriétés	<b>Co-Cr</b>	<b>Ni-Cr</b>	<b>Or</b>	<b>Alliages d'or</b>
Caractéristiques physiques	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	8.3	8.1	19.3	15
	Température de fusion (°C)	1400	1350	1063	950
	Retrait à la coulée (%)	2.1	1.88	1.67	1.4
	Coeff de contraction (x10 <sup>-6</sup> /°C)	15.5	13	14.4	14
Caractéristiques mécaniques moyennes	Résistance à la traction (MPa)	780	550		560
	Limite d'élasticité (MPa)	500	410		340
	Module d'élasticité (MPa)	206 000	166 760		103 000
	Allongement (%)	4 à 5	20		30
	Dureté	90 HRB	35 HRc		25 HRc

**Tableau 5:** Caractéristiques physiques et mécaniques moyennes des alliages **Co-Cr**, **Ni-Cr** et **Or** dentaires [18].

	Contrainte à la rupture mesurée en		Module d'élasticité mesurée en	
	Traction	Compression	Traction	Compression
Dentine (MPa)	41	297	-	18 300
Email (MPa)	10	384	-	84 100
Alliage Co-Cr (MPa)	780	-	206 000	-
Porcelaine (MPa)	61	-	82 800	-

**Tableau 6:** Propriétés mécaniques des tissus dentaires et de la porcelaine comparées à celles d'un alliage Co-Cr [18, 19].

#### IV.6. Le titane et ses alliages

Les alliages de titane sont principalement employés dans les industries aéronautiques et automobiles [20], mais ils sont de plus en plus utilisés pour des applications biomédicales. En effet, ces alliages sont de très bons candidats par leur faible masse volumique ( $4,6 \text{ g/cm}^3$ ) [21] comparés à d'autres alliages déjà usités mais aussi pour leurs propriétés mécaniques (élasticité, résistance mécanique...) très favorables.

##### IV.6.1. Le titane pur

Le titane pur est un métal de la colonne IVB de la classification périodique des éléments présentant deux structures cristallographiques différentes stables respectivement à basse et à haute température (Figure 1) : la phase  $\alpha$  et la phase  $\beta$ .

- **La phase  $\alpha$**  est stable à température ambiante. La structure cristalline est de type hexagonale compacte (groupe spatial  $P6_3/mmc$ ) de paramètres de maille à  $25^\circ\text{C}$  [22] :

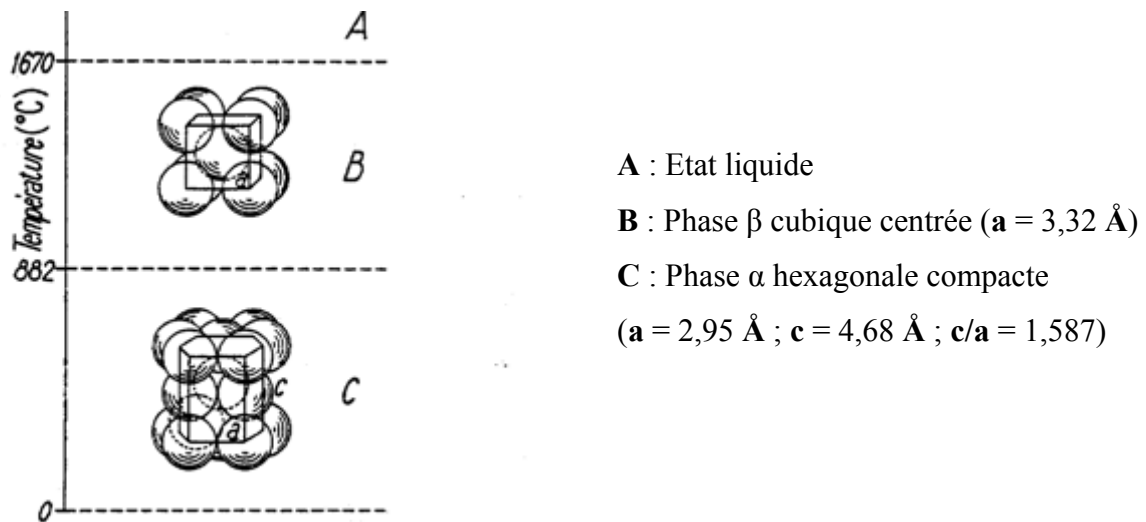
$$a_\alpha = 2,950 \text{ \AA} \quad , \quad c_\alpha = 4,680 \text{ \AA} \quad \text{avec un rapport} \quad c/a = 1.587$$

Ce rapport est inférieur à 1.633 (soit  $\sqrt{\frac{8}{3}}$ ) qui est le rapport  $c/a$  théorique de compacité idéale du système hexagonal. Ceci induit un certain nombre de propriétés : ainsi, dans le cas des alliages de titane, le plan de base perd son privilège de plan atomique de haute densité au profit des faces du prisme et des plans pyramidaux. La multiplication des plans de glissement ou de maclage qui en résulte explique en grande partie la ductilité relativement importante du titane par rapport à d'autres systèmes hexagonaux plus classiques (ex : **Zn** ou **Mg**).

- La phase  $\beta$  est la phase stable à haute température dans le titane. Elle présente une structure cubique centrée de paramètre de maille :

$$a_{\beta} = 3,320 \text{ \AA}$$

Les deux structures ainsi définies sont représentées schématiquement ci-dessous. La température de transition  $\alpha \leftrightarrow \beta$  (appelée transus  $\beta$  ( $T_{\beta}$ )) est de  $882^{\circ}\text{C}$  dans le cas du titane pur.



**Figure 1.** Cristallographie du titane pur en fonction de la température [23].

La transformation allotropique  $\beta \rightarrow \alpha$  est une transformation de type martensitique. Du point de vue cristallographique il a été mis en évidence l'existence de relations d'orientation particulières (relations de Burgers) entre ces deux phases  $\alpha$  et  $\beta$ , caractérisées par [24] :

$$\text{Plan : } \{110\}_{\beta} // \{0001\}_{\alpha}$$

$$\text{Direction : } \langle 111 \rangle_{\beta} // \langle 11 \bar{2} 0 \rangle_{\alpha}$$

Selon le mécanisme proposé par Burgers [24], il est possible de passer de la structure cubique centrée à la structure hexagonale compacte par un faible déplacement coordonné des atomes (inférieur à une distance interatomique) et par un léger réarrangement atomique. Il est démontré que ce mécanisme n'implique donc de manière directe aucun mécanisme de diffusion.

Aussi peut-on généralement considérer que la transformation  $CC \rightarrow HC$  dans le titane se produit par une germination de nature athermique (via un mécanisme de cisaillement

impliquant des déplacements atomiques à courte distance) et une croissance de type isotherme contrôlée par un processus diffusif [25].

#### **IV.6.2. Les alliages de titane**

Le titane étant un métal de transition, il peut former des solutions solides avec un grand nombre d'éléments d'addition (en substitution ou en insertion dans le réseau selon la nature de ceux-ci). Le tableau 7 présente une classification schématique des principaux éléments d'alliages rencontrés. Ces éléments agissent sur la transformation de phase en influençant le domaine de stabilité ainsi que les cinétiques de germination et de croissance de l'une ou l'autre des phases  $\beta$  ou  $\alpha$  [26, 27].

Caractère		Insertion	Substitution
Alphagène		O, N, B, C	<b>Al</b>
Bêtagène	Isomorphe		<b>Mo, V, Nb, Ta</b>
	Eutectoïde	H	<b>Mn, Fe, Cr, Ni, Cu, W, Co, Ag, Au, Si</b>

**Tableau 7:** Classification des éléments d'alliages selon leur influence sur les phases  $\alpha$  et  $\beta$  [26].

Ainsi, selon leur propension à stabiliser l'une ou l'autre des deux phases nous pouvons distinguer [25-28] :

- **les éléments alphagènes** qui tendent à augmenter le domaine de stabilité de la phase  $\alpha$  et par conséquent à augmenter la température transus  $T\beta$ .
- **les éléments bêtagènes** qui stabilisent la phase  $\beta$  et tendent donc à faire baisser la température de transformation  $\beta \rightarrow \alpha$ .
- **les éléments neutres** ayant peu d'effet sur la valeur des températures de transformation.

L'action des éléments d'addition sur la stabilité peut être traduite en termes d'**équivalent Molybdène %Mo éq** [29]. Ainsi, afin d'évaluer l'influence respective de tous les éléments d'addition, le molybdène est considéré comme référence.

$$\%Mo \text{ éq} = 1. Mo + 0.67 V + 0.44 W + 0.28 Nb + 0.22 Ta + 2.9 Fe + 1.6 Cr... - 1. Al$$

#### **IV.6.2.1. Les alliages « alpha »**

Ce sont des alliages contenant essentiellement des éléments d'addition de type alphas. Dans ce cas, leur composition ne permet donc pas à la phase  $\beta$  d'être retenue sous forme métastable à température ambiante. Si la trempe est suffisamment rapide une structure de type martensitique peut être obtenue. Après un traitement de recuit, deux types de microstructures peuvent être obtenues :

- lorsque l'alliage est fortement alphas, des grains  $\alpha$  équiaxes peuvent être obtenus suite à un traitement dans le domaine  $\alpha$ .
- si l'alliage contient moins d'éléments alphas, une structure dite «  $\beta$ -transformée » constituée de plaquettes  $\alpha$  est obtenue.

Les alliages sont dits « pseudo-alpha » si aux éléments alphas une faible quantité d'éléments bêtas est ajoutée. Dans ce cas, une faible proportion de phase  $\beta$  peut être retenue à température ambiante sous forme métastable. Les alliages traités au-dessus du transus présentent toujours une structure «  $\beta$ -transformée » constitué d'une faible quantité de phase  $\beta$  entre les plaquettes  $\alpha$ . Par traitement thermique dans le domaine  $\alpha+\beta$ , on peut obtenir à côté de la structure «  $\beta$ -transformée », une faible fraction volumique de grains  $\alpha$  primaires.

#### **IV.6.2.2. Les alliages « alpha/bêta »**

Cette catégorie représente la grande majorité des alliages de titane développés sur le marché. Les éléments alphas et bêtas sont présents en quantité suffisante pour obtenir un large domaine ( $\alpha+\beta$ ) et de fait, une plus grande diversité de microstructures est possible à température ambiante [30].

#### **IV.6.2.3. Les alliages « bêta »**

Dans les alliages **pseudo- $\beta$  ou alliages  $\beta$  métastables**, la concentration en éléments bêtas est suffisante pour déplacer les points  $M_s/M_f$  de transformation martensitique en dessous de la température ambiante.

La cinétique de germination de la phase  $\alpha$  est fortement ralentie si bien qu'il est possible de retenir sous forme métastable 100% de la phase  $\beta$  à température ambiante. A nouveau, des traitements de mise en solution conduisent à l'apparition de phases métastables, telles que la phase  $\omega$  citée précédemment, ou encore la martensite  $\alpha$  » de structure orthorhombique pour les alliages les moins stables.

Cette dernière apparaît également par transformation sous contrainte lors de la déformation à froid de la phase  $\beta$  [30]. Cette classe d'alliages offre donc l'avantage de

pouvoir générer un nombre important de microstructures au chauffage à condition de maîtriser les mécanismes fondamentaux liés à la décomposition de la phase  $\beta$  métastable.

Les alliages **Ti-Ta-Mo** et **Ti-Ta-Mo-Fe** sur lesquels porte l'étude, appartiennent à cette catégorie. Le molybdène et le fer sont des éléments bêtagènes puissants et tendent à stabiliser la phase  $\beta$ . Le tantale est aussi un élément bêtagène mais possède un pouvoir bêtagène plus faible que les deux précédents. Ce dernier aura par contre une influence importante sur la résistance à la corrosion.

Dans les alliages  $\beta$  stables (ex. le **Ti<sub>2</sub>0V**), la concentration en éléments bêtagènes est telle que la phase  $\beta$  est stable thermodynamiquement ou faiblement métastable à température ambiante. Les traitements thermiques ultérieurs n'entraînent alors plus sa décomposition et tout mécanisme de durcissement structural est inexistant. Ces alliages présentent donc quant à leur métallurgie un intérêt industriel limité. Ils présentent toutefois une formabilité à froid autorisant la mise en œuvre de cycles de mise en forme complexes [30].

#### **IV.7. Comportement à chaud des alliages dentaires**

La plupart des mécanismes invoqués pour la liaison métal-céramique font intervenir la préoxydation de l'alliage ou l'oxydation pendant la cuisson. Toutefois, le véritable rôle de ces oxydes n'est pas clairement connu, quoiqu'il soit considéré que ces films d'oxydes sont dissous dans la céramique pendant le recuit, formant une zone de transition entre la céramique et l'alliage.

##### **a) Les facteurs influençant l'oxydation**

On s'est aperçu depuis longtemps que les moindres imperfections, qu'elles soient d'ordre chimique ou d'ordre cristallographique, pouvaient altérer la cinétique d'oxydation. Sachant que les différents éléments réagissent avec l'oxygène à des vitesses très différentes ; un élément présent dans l'alliage en très faible quantité, peut se trouver concentré dans les produits de réaction par effet d'oxydation sélective. La concentration d'un élément présent dans l'alliage en très faible quantité dans l'une des phases métalliques peut être, au voisinage de la surface, très supérieure à ce qu'elle est dans la matrice, par la présence des dendrites et des effets de ségrégation. Enfin, il est bien connu que les propriétés physiques des oxydes, en particulier leur perméabilité à la diffusion, peuvent être modifiées par des traces d'éléments étrangers.

Cette perméabilité détermine dans une large mesure la cinétique de la réaction d'oxydation.

Il n'est pas surprenant que les impuretés de l'alliage exercent parfois une influence considérable sur l'ensemble du processus.

L'analyse fine d'un processus d'oxydation superficielle requiert donc en premier lieu la connaissance aussi complète que possible non seulement des caractéristiques physiques et chimiques de la surface de chaque alliage, mais aussi celles des additions principales et secondaires présentes. A ce titre, il est intéressant de mieux connaître le comportement des alliages Co-Cr-W.

**b) Comportement à chaud des alliages Co-Cr.**

Les alliages à base de **Co-Cr** ont fait l'objet de nombreuses études [31, 32] sur le plan cinétique et la morphologie des couches d'oxydes formées. Ces études étaient orientées principalement vers l'amélioration des propriétés de l'alliage **Co-Cr**. Il a été montré que, d'une part, la teneur en chrome est un facteur déterminant quant à la résistance à la corrosion et d'autre part, la présence de certains oxydes en surface est bénéfique pour une bonne adhésion de l'alliage à la céramique [33, 34].

**c) Mécanismes d'oxydation des alliages dentaires**

Les mécanismes d'oxydation des alliages dentaires sont beaucoup plus complexes que ceux des métaux purs, car les oxydes formés sont souvent un mélange de plusieurs oxydes. La création de nombreuses interfaces favorise le transfert de l'oxygène vers la masse de l'alliage et peut ainsi conduire à des oxydes internes multiples dispersés.

Inversement, les éléments d'alliage qui ont des affinités différentes pour l'oxygène diffusent de la matrice vers les zones superficielles, mais à des vitesses différentes. Les oxydes formés à la surface du métal peuvent se combiner entre eux et former des solutions solides. En outre, de faibles variations dans la composition des alliages (surtout pour une structure dendritique) peuvent conduire à des changements importants des potentiels chimiques et agir sur les vitesses d'oxydation. Ces changements de comportement peuvent être liés à la composition chimique associée à l'élaboration de l'alliage, ou résulter de variations de composition accompagnant des changements de structure en cours de service. C'est ainsi que certains matériaux sont moins résistants à l'oxydation après un traitement de vieillissement qu'après un recuit de mise en solution. Ceci peut-être dû, soit à une migration vers les précipités des éléments d'addition ajoutés dans le but de diminuer la solubilité de l'oxygène dans la matrice ou d'augmenter la résistance à l'oxydation de cette dernière, soit à la ségrégation d'éléments facilement oxydables aux joints des grains. Même dans les cas où, ni la matrice, ni les précipités ne sont facilement oxydables, il peut se former, lors des changements structuraux, de nouvelles interfaces à structure fortement perturbée, qui facilitent la diffusion de l'oxygène.

L'oxydation des alliages **Co-Cr-Mo** (avec quelques éléments d'addition mineurs) répond typiquement à un cas complexe, puisque plusieurs oxydes peuvent se former: **CoO**, **CO<sub>3</sub>O<sub>4</sub>**, **Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**, **SiO<sub>2</sub>**, **MnO<sub>2</sub>**, **MoO<sub>2</sub>** [35]. En particulier, la formation de l'oxyde de chrome (**Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**) et la migration des ions **Cr<sup>3+</sup>** dans la céramique modifient son coefficient de dilatation thermique, ce qui par suite est défavorable sur la liaison [36]. En revanche, la présence de certains oxydes est utile pour avoir une bonne mouillabilité sur le support métallique.

## **V. LES CERAMIQUES**

### **V.1. Introduction**

La **céramique** fut le premier « art du feu » à apparaître, bien avant la métallurgie et le travail du verre [37].

Le terme céramique provient de « *keramos* », mot grec signifiant argile. Il a d'abord désigné des poteries recouvertes d'émail avant d'être étendu à toute la porcelaine et à d'autres produits essentiellement constitués de silicates et qui représentent les céramiques classiques. Peut être considéré comme céramique tout matériau inorganique, fragile et mis en forme à haute température à partir d'une poudre dont la consolidation se fait par frittage, cristallisation ou prise d'un liant hydraulique. En odontologie, les céramiques sont essentiellement employées dans des applications prothétiques mais peuvent également être utilisées en implantologie, en orthodontie, en matériau de restauration esthétique comme dans le cas d'inlays - onlays esthétique comme dans le cas d'inlays, onlays ou facettes. La plus grande partie des nouveaux systèmes très sophistiqués apparus ces dernières années sont des améliorations technologiques d'un produit apparu il y a plus d'un siècle [38].

- Une première branche, la terre cuite, recouvre l'ensemble des objets, fabriqués à partir de terre argileuse, qui ont subi une transformation physico-chimique irréversible au cours d'une cuisson à température élevée. Elle reste actuellement le matériau le plus répandu dans les arts de la table ou la construction.
- Une seconde branche de matériaux céramiques a vu le jour au cours du XXe siècle. Ce sont les céramiques techniques dotées de nouvelles propriétés (tenue à très haute température, tribologie, conductivité, etc.). Elles se rencontrent dans les applications médicales, sanitaires ou industrielles.



### **V.1.1. Définition**

Un matériau céramique est solide à température ambiante et n'est ni métallique, ni organique. Les objets en céramique sont réalisés par solidification à haute température d'une pâte humide plastique (verres minéraux), ou frittage (agglutination par chauffage) d'une poudre sèche préalablement comprimée, sans passer par une phase liquide (céramiques polycristallines) ; par assimilation, on désigne sous le terme « céramique » les objets ainsi fabriqués.

On peut distinguer trois catégories de céramique :

- la céramique domestique, principalement la poterie, l'une des plus anciennes formes de céramique, antérieure au travail des métaux, utilise les terres argileuses comme matériau de base ;
- la céramique d'art, qui délaisse la fonction utilitaire pour se centrer sur la valeur décorative ou esthétique ;
- la céramique technique, particulièrement développée au XX<sup>e</sup> siècle, utilise des matériaux à base d'oxydes, de carbures, de nitrures, etc. [37].

De manière générale, les céramiques sont définies comme des produits inorganiques qui ne présentent pas de propriétés métalliques [39].

### **V.1.2. Historique**

Les céramiques, bien présentant un comportement fragile, ont été utilisées en tant que matériaux de structure depuis l'antiquité.

Exemples :

- Pyramides de Gizeh = **1 000 000** de tonnes de céramique massive.
- Parthénon
- Muraille de Chine

Ce sont des matériaux constitués essentiellement d'oxydes, dont la cohésion est assurée par des liaisons ioniques et/ou covalentes [39].

Avantages	Inconvénients
Résistance à la corrosion Résistance à l'usure Résistance à l'endommagement Résistance à la dégradation thermique Résistance à la chimique Résistance en compression Isolation thermique & électrique	Ténacité (<< Métaux)

**Tableau 8:** Avantages et inconvénients généraux des matériaux céramiques [39].

Le terme de céramique étant très large, il englobe une vaste gamme de matériaux :

- céramiques traditionnelles
- oxydes purs
- verres
- carbures et nitrures
- ciment et bétons
- matériaux à base de Carbone

## V.2. Structures des céramiques

### V.2.1. Microstructure des céramiques

On peut séparer les céramiques en deux grandes classes, suivant qu'elles sont cristallines ou amorphes [39].

#### V.2.1.1. Céramiques ioniques et covalentes

On différencie les céramiques à caractère majoritairement covalent et celles à caractère majoritairement ionique dans leurs liaisons atomiques.

##### V.2.1.1.1. Les céramique ioniques :

Elles sont composées d'un métal et d'un non-métal

Exemples :

- Chlorure de Sodium (**NaCl**)
- Magnésie (**MgO**)
- Alumine (**Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**)
- Zircon (**ZrO<sub>2</sub>**)

L'attraction électrostatique entre charges de signes opposés constitue la source principale de liaison. Les ions adoptent un empilement dense afin de minimiser les distances entre charges de signes opposés. Cet empilement est aussi contrôlé par une restriction que les charges de même signe ne se touchent pas. La structure de ce type de céramique est généralement cristalline [39].

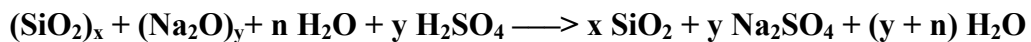
#### **V.2.1.1.2. Les céramique covalentes :**

Elles sont composées de deux non-métaux ou d'éléments purs.

Exemples :

- Silice (**SiO<sub>2</sub>**)
- Diamant (**C**)
- Silicium (**Si**)

La cohésion du solide est assurée par la présence de liaisons covalentes, c'est-à-dire le partage des atomes avec ses voisins. L'énergie est minimum, non par le développement d'un empilement dense comme pour les céramiques ioniques, mais par la formation de chaînes, feuillets ou réseaux. Les céramiques à liaisons covalentes sont plus fréquemment amorphes [28].



#### **V.2.1.1.3. Les céramiques ioniques simples :**

La plupart des céramiques ioniques de formules AB ont une structure proche de celle du chlorure de sodium (**NaCl**) qui est utilisé comme sel de table [39].

- **Le chlorure de sodium :**

Chaque atome de sodium perd un électron au profit d'un atome de chlore, la cohésion est assurée par l'attraction électrostatique entre **Na<sup>+</sup>** et **Cl<sup>-</sup>**.

Au maximum d'interaction électrostatique, chaque **Na<sup>+</sup>** possède **6** voisins **Cl<sup>-</sup>** et réciproquement. Les positions des atomes **Na<sup>+</sup>** et **Cl<sup>-</sup>** sont équivalentes dans ce réseau.

Dans la représentation exposée, les atomes de chlore se trouvent sur un CFC ( **$8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4$** ) et les atomes de sodium sont placés sur chacune des arêtes et au centre ( **$12 \cdot \frac{1}{4} + 1 = 4$** )

- **La Magnésie :**

Elle a une structure similaire au **NaCl** et peut être décrite comme un empilement de deux réseaux CFC oxygène et magnésium ou comme un réseau CFC d'oxygène avec un

atome de magnésium dans chaque interstices octaédriques. Les ions  $O^{2-}$  sont répartis selon un CFC.

Dans ces conditions, l'attraction entre les ions de signes opposés compense la répulsion entre les ions  $O^{2-}$  ; le solide est très résistant thermiquement ( $T_f \sim 2000^\circ C$ ).

- **La zircone cubique ( $ZrO_2$ )**

La zircone est une céramique de plus en plus répandue industriellement.

Sa structure cristallographique est constituée d'un empilement CFC de Zirconium avec des ions  $O^{2-}$  dans les sites tétraédriques. Comme il existe 2 sites tétraédriques par atome de réseau, la formule de la zircone est  $ZrO_2$ .

- **L'alumine :**

L'alumine est une céramique structurale utilisée dans les outils de coupe et les meules. Sa structure cristallographique est constituée d'un empilement HC d'ions oxygène avec des ions  $Al^{3+}$  situés dans les sites octaédriques. La structure HC présente un site octaédrique et deux sites tétraédriques (comme les CFC).

Les ions  $Al^{3+}$  sont entourés par 6 ions  $O^{2-}$ , mais pour que le cristal soit électroneutre, le nombre d'ions  $Al$  correspond au remplissage des 2/3 des sites. Deux sites sont donc vacants [39].

#### **V.2.1.1.4. Les céramiques covalentes simples :**

- **Le diamant :**

Le diamant est la céramique covalente type, utilisée pour sa résistance à l'usure mécanique. Chaque atome est lié à 4 voisins. Il se trouve au centre d'un tétraèdre et ses 4 liaisons sont dirigées vers les 4 sommets du tétraèdre.

La densité du diamant est relativement faible (3,52) car les atomes de carbones sont peu massifs. Cette densité, très supérieure à celle du graphite (2,25), traduit cependant un état bien ordonné.

- **Le carbure de silicium**

Le carbure de silicium ( $SiC$ ) a une structure proche du diamant, on remplace un atome de carbone sur 2 par du silicium.

Après le diamant, les carbures de silicium son tune des substances les plus dures [39].

**V.2.1.2. La silice et les silicates**

Les silicates sont par définition des substances contenant du silicium, de l'oxygène et un autre métal avec ou sans oxygène.

L'écorce terrestre est essentiellement composée de silicates, les géologues estiment qu'ils représentent jusqu'à 90% de l'écorce terrestre.

Parmi tous les matériaux bruts utilisés par l'homme, la silice et ses composés sont les plus largement en abondance et bon marché. Le motif de base formant les silicates est  $\text{SiO}_4$  qui se dispose en tétraèdre. Cette configuration s'avère très stable.

Les tétraèdres  $\text{SiO}_4$  (correspondant au monomère) peuvent se lier entre eux soit directement soit par l'intermédiaire d'une liaison avec un ion métallique (**M**).

La silice peut être combinée avec des oxydes métalliques tels que  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Trois cas de figures peuvent se produire, en fonction du rapport  $\text{MO/SiO}_2$  (tableau 9).

Supérieur à 2	Légèrement inférieur à 2	Inférieur à 2
Le silicate résultant est composée de monomères $\text{SiO}_4$ isolés et reliée par des molécules d'oxyde métallique ( <b>MO</b> )	Des dimères de silice se forment avec 1 atome d'oxygène commun aux 2 Monomères	Le degré de polymérisation croît, avec formation de longues chaînes ... <b>Si-O-Si</b> ... des oxygènes de chaque tétraèdre sont partagés.

**Tableau 9:** Les trois différentes liaisons de **Si** avec des oxydes métalliques [39].

Dans le troisième cas, si 3 oxygènes de chaque tétraèdre sont partagés, des structures en feuillets se forment (argiles, talc, mica, etc.). Les feuillets sont fortement polarisés, c'est-à-dire qu'ils possèdent des charges négatives sur l'une des faces et positives sur l'autre. Ceci provoque de fortes interactions avec l'eau (fortement polaire), conduisant à la formation d'eau entre les feuillets et rendant plastique les argiles gonflées à l'eau. Les feuillets peuvent glisser facilement les uns sur les autres, bien que la structure des feuillets reste intacte [39].

**V.2.1.3. Les alliages de céramiques**

Les céramiques, tout comme les métaux, peuvent former des alliages. Cependant, les raisons du développement d'alliage céramique sont différentes de celles qui ont motivées le développement d'alliages métalliques.

Métaux	Céramiques
<ul style="list-style-type: none"><li>· Limite d'élasticité</li><li>· Tenue en fatigue</li><li>· Résistance à la corrosion</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>· Densification au frittage</li><li>· Augmentation de tenacité</li></ul>

**Tableau 10:** Motivations de développement d'alliages métallique et céramique [39].

Cependant, les raisonnements sur les alliages métalliques peuvent se transférer aux céramiques et reposent principalement sur l'établissement d'un diagramme de phase [39].

#### **V.2.1.4. La microstructure des céramiques:**

Les céramiques cristallines forment des microstructures poly cristallines, similaires à celles des alliages métalliques.

La structure des joints de grains est plus complexe dans les céramiques que dans les métaux, car les interactions électrostatiques apportent des contraintes d'équilibre supplémentaires (les ions de même signe ne doivent pas se toucher).

En conséquence, une fraction de porosité de l'ordre de 20vol% est fréquemment rencontrée dans les céramiques. Ces pores vont affaiblir le matériau en entraînant des concentrations de contraintes à leurs voisinages.

La présence de micro fissures, plus difficilement décelables est aussi très néfaste au matériau. Ces microfissures résultent du procédé de fabrication ou de la différence de coefficient de dilatation [39].

#### **V.2.2. Nanostructures des céramiques**

##### **V.2.2.1. Potentiels établis et supposés des nano-céramiques**

Dans le domaine des sciences de la matière, les matériaux nanostructurés, et parmi eux les céramiques nanostructurées, ont connu un essor considérable ces dernières années.

Au sein d'une entité nanométrique, la contribution des couches proches de la surface prend une place de plus en plus importante dans le comportement global du matériau au fur et à mesure que les dimensions du grain diminuent. Plus la taille des grains devient petite, plus grande est la fraction des atomes située aux joints des grains. C'est l'énergie de surface qui a une contribution de plus en plus importante dans l'énergie totale du matériau. Ceci confère aux matériaux constitués d'entités nanométriques des propriétés potentiellement différentes de celles des matériaux conventionnels.

Ce monde des nanomatériaux concerne aussi bien celui de la matière molle que celui de la matière solide et les champs d'applications sont extrêmement vastes puisqu'ils s'étendent

de l'optoélectronique aux biomatériaux. Kamigaito [KAMIGAITO 1991] a suggéré que l'obtention des microstructures nanocristallines peut entraîner une amélioration des propriétés d'un matériau quand la taille est inférieure à une certaine valeur (tableau 11) [40].

Taille prévue au-deçà de laquelle des propriétés seront améliorées (nm)	
Activité catalytique	<5
Elaboration des matériaux magnétiques doux	<20
Production d'un changement de l'indice de réfraction	<50
Production des phénomènes super paramagnétisme et électromagnétique	<100
Modification de la dureté, plasticité	<100
Modification de la résistance, la ténacité	<100

**Tableau 11:** Différentes tailles particulières pour des changements des propriétés [KAMIGAITO 1991] [40].

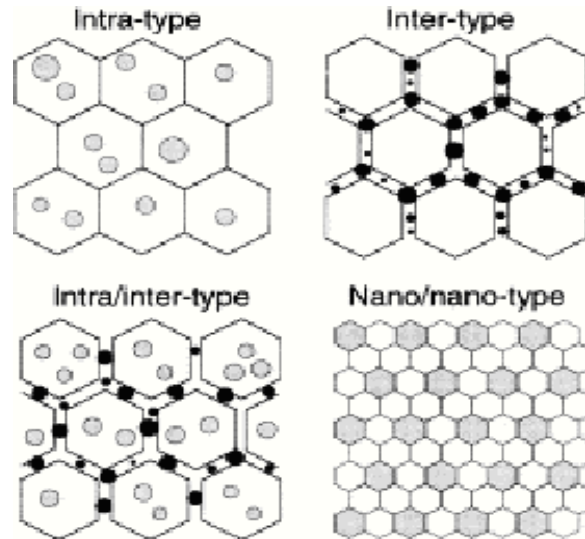
Ces changements potentiels dans les propriétés ont suscité l'intérêt de nombreuses recherches, ayant pour but l'amélioration des performances des matériaux, telles les propriétés mécaniques qui seront détaillées par la suite.

Les propriétés mécaniques des matériaux céramiques sont liées à la microstructure. Les défauts préexistants dans les matériaux peuvent sous l'effet d'une contrainte mécanique ou thermique conduire à une fissuration et une rupture des pièces [40].

La première approche suivie pour décrire le comportement des matériaux céramiques est fondée sur le critère de Griffith, reliant la résistance à la rupture à la taille de défauts. Des microstructures de plus en plus fines ont été développées afin de diminuer la taille et la répartition des défauts préexistants qui sont à l'origine de la rupture.

La deuxième démarche consiste à développer des microstructures qui permettent d'augmenter la ténacité des matériaux en introduisant des mécanismes de renforcement. L'amélioration des propriétés mécaniques est ainsi obtenue dans les céramiques composites. Selon la classification de Niihara [NIIHARA 1991], on distingue pour les nano-composites (figure 2), les composites de type intra-granulaire, inter-granulaire, ou mixte (dans ces trois cas, on se réfère à la distribution d'une phase nanométrique minoritaire vis-à-vis d'une phase

majoritaire micrométrique), et en outre les composites entre deux phases d'échelle nanométrique pour lesquelles il peut y avoir ou non percolation [40].



**Figure 2.** Classification des composites nanostructurés, selon Niihara [NIIHARA 1991] [40].

En extrapolant à l'échelle du nanomètre des lois de comportement des matériaux à gros grains, d'intéressants comportements mécaniques peuvent être envisagés pour les nanomatériaux [40].

#### **V.2.2.2. Propriétés élastiques :**

La limite d'élasticité est reliée à la taille des grains par l'équation (Hall-Petch) suivante :

$$R_e = R_{e0} + K * d^{-\frac{1}{2}}$$

$R_{e0}$  est la limite élastique du monocristal,  $K$  est une constante et  $d$  est la taille du grain.

La limite d'élasticité augmente donc quand la taille de grains diminue.

Cette croissance de la limite élastique lorsque la taille du grain décroît s'accompagne d'un déplacement vers les hautes températures de la transition fragile-ductile. Le phénomène a été décrit par Cottrell [COTTRELL 1958] comme étant la conséquence de l'interaction des dislocations avec les joints de grains qui constituent un obstacle à leur



propagation ; des empilements de dislocations se forment jusqu'à ce que la dislocation en tête de l'empilement soit soumise à une contrainte seuil lui permettant de se transmettre au grain voisin.

Le comportement en  $d^{-0.5}$  est bien établi dans tout le domaine qui s'étend du millimètre au micromètre. Cependant, pour les cristaux de taille nanométrique un autre phénomène devient important plus la taille des grains diminue et agit en sens inverse. Ce phénomène est la diffusion aux joints de grains  $D_j$ , appelé fluage de Coble [COBLE 1963] qui peut s'exprimer selon la relation :

$$\dot{\varepsilon} = \frac{B \cdot \sigma \cdot V_e \cdot D_j}{d^3 \cdot K_B \cdot T}$$

Avec  $\dot{\varepsilon}$  est la vitesse de déformation,  $\sigma$  la contrainte appliquée,  $V$  volume atomique,  $e$  épaisseur du joint de grains,  $D_j$  coefficient de diffusion aux joints,  $K_B$  constante de Boltzmann,  $T$  température,  $d$  diamètre du grain. Il s'agit d'un fluage de type newtonien (proportionnel à  $\sigma$ ). Ce phénomène ne doit cependant pas être significatif à température ambiante dans les céramiques.

Un autre effet conduit également à un adoucissement relatif du matériau pour des tailles des grains nanométriques : le déplacement des dislocations n'est plus limité par le cisaillement de la forêt de dislocations (c'est-à-dire l'intersection par une dislocation mobile des autres dislocations existantes considérées comme fixes) car le contournement d'Orowan devient plus facile du fait de la réduction de la portée à grande distance (limitée par la taille des grains) du champ élastique des dislocations.

L'ensemble de ces considérations est en accord avec les observations expérimentales qui donnent, pour les cristaux nanométriques, des valeurs plus faibles, voire dans certains cas négatives du coefficient  $K$  de la loi de Hall-Petch.

### • Résistance à la rupture

La contrainte de rupture  $\sigma_R$  d'un matériau est reliée à sa ténacité et à la taille de défaut  $C$ , par la relation :

$$\sigma_R = \frac{K_{IC}}{Y\sqrt{C}}$$

La résistance à la rupture est fortement influencée par la porosité du matériau. La porosité, en augmentant la taille des défauts critiques, diminue la contrainte à la rupture d'une façon considérable.

D'autre part, la variation de la résistance à la rupture n'est pas liée directement à la taille de grains mais plutôt à la taille du défaut critique. En outre, lorsque la taille de grain ( $d$ ) décroît, la résistance à la rupture croît car la taille des défauts ( $C$ ) a tendance à varier comme la taille des grains. La corrélation entre les paramètres (taille de défauts, taille de grains et porosité) dépend des conditions d'élaboration.

Pour une alumine conventionnelle de haute pureté, la résistance à la rupture est de l'ordre de 400 à 500 MPa après un frittage naturel et de 500 à 600 MPa pour un frittage sous charge. Pour des aluminés submicroniques, la résistance à la rupture est généralement plus importante et peut atteindre 1300 MPa [KRELL 1996]. Pour une même technologie d'élaboration, l'augmentation de  $R$  résultant d'une réduction de la taille moyenne de grains de 2-5  $\mu\text{m}$  à 0.4-1.5  $\mu\text{m}$  ne dépasse pas 150 MPa, alors qu'une augmentation de plus de 400 MPa peut être obtenue en améliorant le procédé d'élaboration de façon à réduire la taille des défauts, leur distribution et leur croissance sous critique qui dépend des contraintes résiduelles [KRELL 1996].

L'ajout de nanoparticules d'une seconde phase dans une matrice alumine permet d'augmenter la résistance à la rupture en réduisant le grossissement des grains.

Dans le cas de nano-composites  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$  frittés sous charge, une dispersion de 5% vol de particules de  $\text{SiC}$  conduit généralement à une amélioration sensible de la résistance à la rupture.

Les résultats obtenus sur les composites  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ , où  $\text{Si}_3\text{N}_4$  est la phase majoritaire, avec une taille de grain de l'ordre de 1  $\mu\text{m}$ , et où  $\text{SiC}$  se présente à la fois sous la forme de cristallites d'environ 0,3  $\mu\text{m}$  aux joints de grains, et de nanoparticules cohérentes à l'intérieur des grains de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , sont particulièrement éclairants [NIIHARA 1990] : la ténacité et la contrainte à la rupture sont environ 1,5 fois plus élevées que pour les matériaux  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ayant une taille de grain analogue. Selon les cas, les particules agissent soit comme déviateurs de fissure (particules intra granulaires) et ont pour effet d'accroître KIC, soit comme réducteurs de la taille de grain, donc du défaut critique (nanoparticules inter granulaires).

- **Dureté :**

La dureté (H) d'un matériau est définie par le rapport entre la force (F) appliquée sur un poinçon et l'empreinte (A) résiduelle laissée dans le matériau après le retrait de l'indenteur :

$$H = \frac{F}{A}$$

Cette caractéristique mécanique mesurée le plus communément sur un nanomatériau, est intrinsèquement relié à la capacité du matériau à se déformer plastiquement. Elle peut en première approximation être reliée à la contrainte d'écoulement ( $\sigma_y$ ) d'un matériau par la relation empirique :

$$H = 3 * \sigma_y$$

Dans le cas des matériaux à gros grains, la déformation plastique se traduit par la nucléation et/ou la mise en mouvement de lignes de dislocations dans le matériau. La contrainte nécessaire pour activer une telle source dépend de la distance séparant les deux points d'ancrage d'une dislocation. On comprend donc aisément que la diminution de la taille des grains induit une réduction de la distance entre points d'ancrage et donc une augmentation de la limite d'élasticité. La relation empirique de Hall-Petch rend compte de ce phénomène.

- **Ténacité :**

La ténacité, définie comme l'énergie unitaire de propagation de fissure caractérise la résistance d'un matériau à la propagation brutale de fissure. Elle est fortement influencée par la microstructure du matériau et peut être améliorée en favorisant des mécanismes de renforcement tels que la transformation de phase, la microfissuration ou le pontage (par grains ou par des particules d'une seconde phase), qui absorbent une partie de l'énergie disponible pour propager les fissures.

L'effet de la taille de grains sur la ténacité est dû aux ponts formés par des grains qui restent intacts derrière le front de fissure. De tels ponts peuvent se former du fait du branchement de la fissure ou de la microfissuration. La ténacité augmente avec la taille de grain (en fonction de  $d^{1/2}$ ) comme cela est observé pour une alumine et des composites alumine-whiskers SiC. De plus, on observe un accroissement de la résistance à propagation de fissure quand la taille de grain augmente. D'où, la diminution de la taille de grain n'est généralement pas favorable si une bonne ténacité du matériau est recherchée.

- **Superplasticité :**

La réduction de la taille de grain est également de nature à induire un comportement superplastique, c'est-à-dire des déformations sans rupture de l'ordre de **100%**, voire **1000%**. La superplasticité est, en effet, un comportement pour lequel le glissement aux joints de grains, accompagné, pour éviter la formation de pores aux points triples entre grains, de diffusion aux joints et à proximité des joints, l'emporte sur la déformation plastique intra-granulaire. Elle est donc favorisée par une croissance du rapport surface sur volume des grains. Le fait d'avoir une superplasticité à des températures faibles et une vitesse de déformation élevée par rapport aux céramiques submicroniques conventionnelles rend la mise en forme des céramiques nanostructurées plus facile. Par exemple, la mise en forme superplastique d'une zircone yttrée (3 mol%) nanométrique (150 nm) a été réalisée à 1550°C [VAEN 1999].

### **V.2.2.3. Applications des céramiques nanostructurées**

On peut trouver des céramiques nanocristallines de dureté élevée, ductiles, parfois superplastiques à des températures relativement basses assurant une meilleure performance que les céramiques conventionnelles/ microcristallines dans différentes applications. Ces caractéristiques conduisent à des hautes performances mécaniques et à des facilités d'usinage, et confèrent ainsi aux nanomatériaux une portée technologique immédiate.

Une résistance à l'abrasion élevée rend ces matériaux bons candidats pour des applications d'usure. Pour les grains abrasifs, l'alumine est généralement utilisée pour le faible coût de sa production. Tandis que le nitrure de bore cubique (c-BN) et le diamant possèdent une meilleure performance mais un coût de production plus élevé. Pour ces motifs,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$  nano composite peut être utilisé comme grains abrasifs avec une performance et un coût compétitif par rapport à l'alumine, le (c-BN) et le diamant.

Une meilleure performance tribologique (résistance à l'usure) permet une durée de vie plus longue pour les céramiques nanostructurées. Par conséquence de leurs propriétés mécaniques améliorées et de leur biocompatibilité, les céramiques nanostructurées sont de bons prétendants pour des applications biomédicales, où elles entrent dans la composition de prothèses particulièrement durables.

### **V.2.2.4. Risques concernant les nanomatériaux**

Les nanomatériaux ont donc potentiellement un impact positif fort sur les propriétés et pourraient à l'avenir se développer considérablement. Toutefois, cette croissance suscite de nombreuses prises de conscience qu'on ne peut pas ignorer. On s'interroge en particulier sur l'impact des nanoparticules produites en masse qui pourraient se répandre dans

l'environnement. Il y a déjà un exemple connu : les particules produites par la combustion qui sont associées aux pollutions urbaines. Selon certaines études, les nanoparticules sont en partie responsables, par exemple, de l'augmentation des maladies cardio-vasculaires dans le cas des populations exposées à la pollution atmosphérique [OMS 2005].

Si les quantités de nanoparticules manufacturées mises sur le marché à l'heure actuelle restent très limitées, des applications massives comme celles discutées ci-avant changeraient cet état de fait.

En effet, d'éventuelles interactions non maîtrisées des nanoparticules avec l'homme ou l'environnement, en particulier la chaîne alimentaire sont encore méconnues. Deux de leurs caractéristiques les distinguent des matériaux massifs et rendent leur comportement unique vis-à-vis du vivant :

- Leur surface spécifique : Une surface spécifique élevée augmente d'autant les possibilités de contact et d'interaction directe avec des éléments biologiques de taille comparable (membranes, protéines, ADN...);

- Leur très petite taille favorise leur transport car elles ne sont pas arrêtées par les barrières épithéliales (alvéolaires ou intestinales) et peuvent passer dans la circulation sanguine. Cela en fait potentiellement de dangereux vecteurs de polluants.

Pour cela, un développement rapide des recherches dans le domaine de nanomatériaux doit obligatoirement s'accompagner d'une prise en compte des problèmes éventuels de toxicité et de dispersion dans l'environnement [40].

## **Chapitre II**

# **LES VITROCERAMIQUES DENTAIRES**

### **I. LES VITROCERAMIQUE**

#### **I.1. Introduction**

Les vitrocéramiques forment aujourd'hui une classe de matériau à part entière dans la famille des matériaux composites. Un matériau composite est, par définition, formé d'au moins deux constituants dont les qualités respectives se complètent pour former un matériau aux performances globales améliorées.

Dans une vitrocéramique, des particules cristallisées, appelées cristallites, sont dispersées dans une phase vitreuse, amorphe. La taille de ces cristallites peut varier de quelques nanomètres à la centaine de microns et la fraction volumique cristallisée, de quelques % à plus de 90% du volume total.

Les propriétés mécaniques (dureté, ténacité,...) mais également les propriétés thermiques, électriques ou encore optiques d'une vitrocéramique pourront être modifiées en fonction des procédés et matériaux utilisés et selon les applications désirées.

La technologie des vitrocéramiques présente plusieurs avantages sur celle des céramiques conventionnelles (préparées à partir de poudres) tels que l'obtention de matériaux à porosité très basse voire quasi-nulle, la formation de façon reproductible de microstructures uniformes ou encore une mise en forme facilitée (sans usinage) [41].

#### **I.2. Historique**

En 1739, Réaumur, chimiste français, transforma un simple verre à bouteille (verre sodocalcique) en céramique polycristalline grâce à un recuit de plusieurs jours [42] : pour la première fois était obtenue une céramique à partir d'un verre. Cette expérience fut cependant menée sans contrôle du processus de cristallisation, contrôle qui, nous le verrons par la suite, se trouve être un facteur déterminant pour maintenir une reproductibilité dans la préparation de ces composites.

Ce n'est qu'environ 200 ans plus tard, en 1954, que Stanley D. Stookey, chercheur chez Corning Glass, fabriqua un peu par accident la première vitrocéramique. Il travaillait alors sur le Fotoform<sup>®</sup>, un verre photosensible usinable à l'acide: un jour, lors d'un traitement

thermique d'une plaque de ce verre, le régulateur du four tomba en panne et l'échantillon subit alors une température de 900 °C au lieu de 700 °C. Stookey observa que non seulement le verre n'avait pas ramolli, mais en plus qu'il était devenu opaque. En le sortant du four, le verre s'échappa des pinces et tomba au sol sans se briser, dans un bruit métallique. Il expliqua alors ce phénomène par la formation de cristaux au coefficient de dilatation quasiment nul au sein de la plaque de verre, améliorant le comportement du matériau à la chaleur, mais aussi augmentant sa dureté, sa résistance mécanique et sa résistivité électrique. Il a ainsi trouvé, accidentellement, la première vitrocéramique [43, 44]. Les verres photosensibles sur lesquels travaillait Stookey appartiennent au système  $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$  et contenaient des particules précipitées d'argent, d'or ou de cuivre qui jouèrent alors le rôle de centres de nucléation. Peu après était commercialisée la première vitrocéramique: Fotoceram<sup>®</sup>.

Les recherches qui suivirent cette découverte mirent à jour d'autres nucléants plus efficaces que les colloïdes métalliques : l'oxyde de titane  $\text{TiO}_2$  et l'oxyde de zirconium  $\text{ZrO}_2$  en particulier.

A la même époque, Corning développa la vitrocéramique Pyroceram<sup>®</sup> pour les militaires.

Egalement à base d'aluminosilicates de lithium, elle présentait, en plus d'un très faible coefficient de dilatation et d'une forte résistance à la corrosion, une transparence aux ondes radar. Elle était ainsi utilisée pour les radômes des missiles.

Plusieurs vitrocéramiques avec différentes propriétés mécaniques, thermiques et électriques furent alors développées à partir de la Pyroceram<sup>®</sup>.

De nombreux travaux de recherches suivirent ces premières découvertes et on retrouve aujourd'hui les vitrocéramiques dans de nombreuses applications : plaques de cuisson, plats/casseroles pour la cuisine, vitres de cheminées, de fours ou de fours micro-ondes, portes anti-feu, composants pour l'électronique, ou bien encore implants et prothèses en médecine et odontologie, etc... Elles sont également utilisées dans les domaines de l'industrie, de l'aéronautique, de la construction, de la recherche, du stockage de déchets radioactifs ou bien par les militaires...

### **I.3. Obtention d'une vitrocéramique**

Les vitrocéramiques peuvent être préparées suivant deux méthodes : par dévitrification contrôlée des verres et par chimie douce.

### **I.3.1. La dévitrification**

La synthèse d'une vitrocéramique par dévitrification d'un verre est la méthode la plus répandue. Toutefois, c'est également cette dévitrification que l'on cherche à éviter lors de la synthèse d'un verre. En effet, celle-ci peut intervenir lors de la trempe ou durant sa mise en forme. Dans ce cas, la cristallisation se produit dans le volume, à l'interface agent nucléant-verre (l'agent nucléant peut être un des éléments de départ ou bien un défaut). Elle est non contrôlée et ne permet pas de maîtriser les propriétés de la vitrocéramique formée. C'est pour cela que l'on cherchera, en général, à partir d'un verre de base stable face à la cristallisation. Le verre de base est donc préparé dans une première étape. Ensuite, il est partiellement dévitrifié : des cristallites sont formées au sein de la matrice amorphe. On obtient ainsi une vitrocéramique. Il existe trois techniques pour céramiser un verre :

- par traitement thermique, technique la plus courante, celle que nous utiliserons dans nos travaux.

- par irradiation avec un laser (en régime pulsé en général), méthode apparue récemment et de plus en plus étudiée, permettant notamment des dévitrifications localisées dans le verre massif.

- par combinaison des deux techniques citées précédemment, c'est-à-dire irradiation et traitement thermique, simultanément ou successivement.

Deux processus peuvent être à l'origine d'une séparation de phases dans les systèmes vitreux :

- la nucléation et croissance cristalline
- la décomposition spinodale

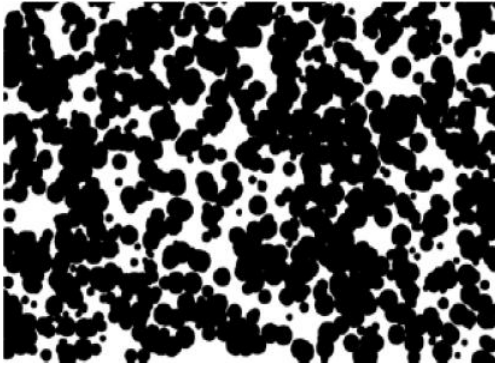
#### **I.3.1.1 Nucléation et croissance cristalline**

Ce processus est le plus fréquemment rencontré dans les verres, il est constitué de deux étapes :

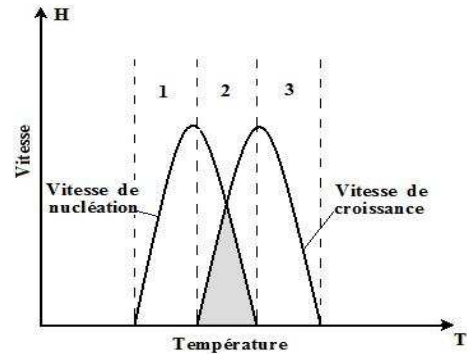
- **La nucléation** : correspond à la formation de germes, encore appelés nuclei. Leur composition est différente de celle du verre. La nucléation est homogène lorsqu'elle se produit de manière aléatoire dans le matériau. Elle est dite hétérogène lorsqu'elle a lieu à partir de la surface ou autour de centres nucléants tels que les impuretés. De plus, des études thermodynamiques ont montré que l'énergie minimale à fournir au système pour que la germination ait lieu est plus importante dans le cas d'une nucléation homogène.
- **La croissance** : les cristallites vont croître à partir des germes stables présents dans la matrice. Elle va dépendre de la diffusion des atomes dans le verre ainsi que de leur traversée à l'interface verre/cristallite [45].



Selon le système vitreux étudié, on peut contrôler ces deux phénomènes par un ou plusieurs traitements thermiques appropriés. L'utilisation d'un laser, que ce soit en mode pulsé suivi d'un traitement thermique ou bien en mode continu simultanément à un traitement thermique, peut aussi agir sur l'une et/ou l'autre des deux phases.



**Figure 3.** Morphologie d'une vitrocéramique issue d'une céramisation par nucléation-croissance [46, 47].

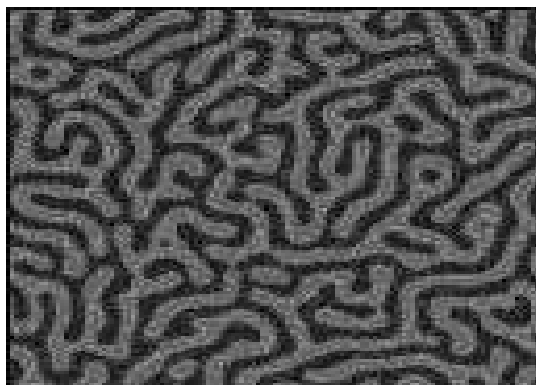


**Figure 4.** Représentation des courbes de nucléation et de croissance cristalline [46, 47].

### I.3.1.2 La dévitrification spinodale

La dévitrification d'un verre peut également avoir lieu par décomposition spinodale [48, 49]. Cette dévitrification, quoique peu traitée dans la littérature, consiste en une lente modification de la composition du verre jusqu'à obtenir une séparation en deux phases distinctes. La composition du verre est lentement modifiée jusqu'à sa décomposition en deux phases distinctes ; une des deux phases cristallise alors.

La phase cristallisée a une forme généralement dendritique avec des cristallites interconnectées. De plus, sa fraction volumique peut être importante. On obtient un matériau ayant une structure spongieuse, diminuant généralement sa transparence [50].



**Figure 5.** Morphologie d'une vitrocéramique issue d'une céramisation spinodale [46, 47].

### **I.3.2. La synthèse par chimie douce**

La technique sol-gel est un procédé permettant la synthèse de verres, de céramiques et de composés hybrides organo-minéraux, à partir de précurseurs en solution. Ce procédé s'effectue dans des conditions dites de chimie douce, à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse. Il est principalement utilisé pour des applications telles que l'encapsulation, l'élaboration de matériaux poreux ou encore pour les dépôts de couches minces.

Ce procédé fait appel à des précurseurs moléculaires en solution (essentiellement des alcoxydes métalliques). Ces derniers sont polymérisés en deux étapes : une réaction d'hydrolyse dans un premier temps, conduisant à une solution appelée sol, puis une réaction de condensation conduisant à la formation d'un gel. Selon le mode de séchage, la transition sol-gel peut donner des poudres, des matériaux denses, des aérogels, des fibres ou des couches minces.

Dans le cas d'une vitrocéramique, la technique consiste à recuire le gel obtenu pour en céramiser une partie [51, 52]. Cette méthode de synthèse présente quelques avantages par rapport à la synthèse et la dévitrification d'un verre :

- températures de synthèse plus basses (pas de fusion des éléments)
- mise en forme des vitrocéramiques : réalisation de couches minces pour former des guides d'ondes notamment [53].

### **I.4. Propriétés des vitrocéramiques**

Le bref historique dressé précédemment sur les vitrocéramiques nous a montré les premières utilisations faites de ces matériaux, notamment grâce à leurs excellentes propriétés mécaniques, résistance à la corrosion, aux chocs thermiques, etc... De nombreuses recherches, aussi bien fondamentales qu'appliquées, ont été menées depuis ces premières découvertes. On observe notamment depuis une dizaine d'années un intérêt croissant des recherches sur ces matériaux, comme en témoigne le nombre de publications scientifiques sur ce sujet, qui a plus que triplé depuis 1995 [54]. Nous allons présenter ici les principales propriétés et les applications liées que peuvent offrir les vitrocéramiques.

Rappelons tout d'abord les paramètres importants dont dépendra le comportement final d'une vitrocéramique :

- **La nature des phases cristallisées et leurs propriétés** : les propriétés finales de la vitrocéramique seront une combinaison des propriétés des cristallites et de celles de la matrice vitreuse. Selon les applications, une ou plusieurs phases cristallines peuvent être formées au sein d'une même matrice vitreuse.
- **La distribution de taille et la dispersion des cristaux** : on les désire le plus souvent homogènes mais certaines applications peuvent nécessiter des tailles de cristaux hétérogènes et/ou des cristaux localisés ou encore orientés dans le matériau.
- **Le rapport phase cristallisée/phase vitreuse** : il peut être très variable selon les éléments chimiques utilisés ainsi que les traitements réalisés durant les étapes de nucléation et croissance.

#### **I.4.1. Propriétés mécaniques**

La nette amélioration des propriétés mécaniques d'une vitrocéramique par comparaison au verre de départ était à l'origine de ses premières utilisations. Sa ténacité et sa dureté sont supérieures à celles du verre, du fait que la propagation des fissures, très rapide dans un matériau fragile comme le verre, sera stoppée ou déviée par les cristallites.

L'utilisation des vitrocéramiques dans le domaine médical ou encore l'odontologie, notamment en tant que prothèses ou implants, est apparue depuis peu. Par exemple, des matériaux à base de  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO-CaF}_2$ , avec des cristaux de type fluoro-apatite  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)\text{F}$ , composant des dents ou encore des os, sont ainsi utilisés pour leur biocompatibilité [55, 56]. De nombreux produits biocompatibles furent développés et commercialisés : Ceravital<sup>®</sup>, Cerabone<sup>®</sup>, Bioglass<sup>®</sup>, Dicor<sup>®</sup>, Cerec<sup>®</sup>, etc... Leur excellente durabilité chimique, propriétés mécaniques ou encore absence de porosité sont les principaux atouts qu'offrent ces matériaux.

La vitrocéramique commercialisée Macor<sup>®</sup> illustre parfaitement l'utilisation d'une vitrocéramique pour ses excellentes propriétés mécaniques. Sa très haute résistance à la propagation des fissures lui permet d'être facilement usinée mécaniquement avec une grande précision. Cette vitrocéramique blanche est constituée à 55 % (fraction volumique) de cristaux de  $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$  dans un verre résiduel à base de borosilicate. En plus de son excellente résistance mécanique et imperméabilité aux gaz, elle est inerte aux effets des radiations. Elle est ainsi employée comme matériau de référence pour les études sur les effets des radiations [57] dans le domaine du nucléaire, mais également dans le domaine spatial ou encore dans des systèmes à ultravide...

Grâce à leur bonne résistance mécanique, des vitrocéramiques à base de  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-ZrO}_2\text{-TiO}_2$  sont étudiées pour le stockage de déchets radioactifs [58]. Les cristaux de zirconolite  $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$  incorporent très bien certains ions radioactifs tels que les actinides mineurs (Np, Am, Cm).

Ces radionucléides sont ainsi doublement confinés dans le matériau (phase cristalline et verre résiduel).

#### **I.4.2. Propriétés thermomécaniques**

La résistance aux chocs thermiques dépend du rapport : coefficient de dilatation thermique / conductivité thermique du matériau. Un matériau à forte dilatation thermique et mauvais conducteur se rompra s'il est chauffé trop fort localement : en effet la zone chauffée se dilate et exerce alors une pression sur la zone plus froide. Cette pression, si elle est trop forte, entraîne alors la rupture du matériau.

Des vitrocéramiques à très faible coefficient de dilatation thermique dans une gamme de température (voire nul : cas du Zerodur<sup>®</sup>) auront donc une excellente résistance aux chocs thermiques (dans cette même gamme de température). Cette caractéristique est obtenue en générant des cristaux aux coefficients de dilatation négatifs (une augmentation de la température induit une contraction de la structure cristalline) compensant la dilatation de la matrice vitreuse (coefficient de dilatation positif).

Une céramisation bien contrôlée peut donc conduire à l'obtention de matériaux à coefficient de dilatation ajustable en fonction de l'utilisation désirée, comme par exemple pour le scellage avec des métaux. Les vitrocéramiques sont en effet les matériaux possédant le plus large domaine de valeurs possibles du coefficient de dilatation [57].

#### **I.4.3. Propriétés optiques**

L'une des principales propriétés définissant un verre est sa transparence dans un domaine du spectre électromagnétique. Selon les conditions de céramisation, les vitrocéramiques peuvent conserver cette transparence, totalement ou partiellement, mais elles peuvent également devenir totalement opaques à la lumière. Les premières études menées sur les vitrocéramiques étaient essentiellement focalisées sur leurs excellentes propriétés mécaniques, thermomécaniques ou encore électriques. Ce n'est qu'à partir des années 1970 qu'elles ont commencé à faire l'objet d'études pour leurs propriétés optiques. Depuis, l'intérêt porté à ces matériaux pour l'optique n'a cessé de croître, notamment lors de la dernière décennie. Ils trouvent ainsi des applications pour les lasers à l'état solide, les absorbants saturables, les substrats d'écran à cristaux liquides, l'amplification optique, les guides d'ondes, les lentilles à gradient d'indice, etc...

**a) Transparence des vitrocéramiques**

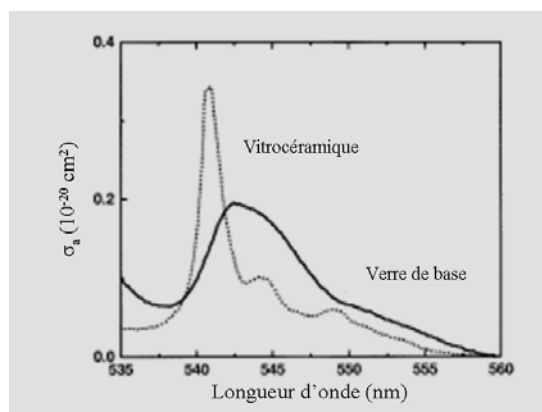
L'atténuation de l'intensité d'une onde lumineuse par un milieu est régie par trois phénomènes : la réflexion aux surfaces d'entrée et de sortie du milieu traversé, l'absorption, et la diffusion. Nous nous intéresserons en particulier au phénomène de diffusion qui est prépondérant dans les matériaux que sont les vitrocéramiques.

La lumière qui se propage dans un milieu transparent peut être diffusée par tout défaut s'y trouvant. Il existe deux types de diffusion élastique (avec conservation de la longueur d'onde) de la lumière dans un matériau transparent : la diffusion de type Mie et la diffusion de type Rayleigh qui n'est en fait qu'un cas limite de la première [59].

**b) Vitrocéramiques pour l'optique active**

En 1972, Rapp et Chrysochoos ont observé pour la première fois une émission laser pulsée dans une vitrocéramique transparente du système  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  avec addition de  $\text{TiO}_2$  et  $\text{ZrO}_2$  comme agents nucléants et dopée par des ions de terres rares  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  [60]. Après traitement thermique, la vitrocéramique présentait 75% de solution solide de  $\beta$ -quartz pour 25% de verre résiduel. Elle était transparente grâce à la petite taille des cristallites (10 à 30 nm) ainsi qu'au faible écart entre leur indice et celui de la matrice.

La génération de phases cristallines fluorées autour des ions de terres rares : ceux-ci passent alors d'un environnement amorphe à un environnement cristallin, conférant ainsi au matériau des propriétés optiques s'approchant de celles des monocristaux : largeur de raies d'absorption et d'émission réduite et structurée ; sections efficaces d'absorption et d'émission augmentées (comme l'illustre la figure 6).



**Figure 6.** Sections efficaces d'absorption de la transition  ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{S}_{3/2}$  de l'erbium dans le verre de base et une vitrocéramique ( $50\text{GeO}_2 - 40\text{PbO} - 10\text{PbF}_2$ ) [41, 60].

Au niveau des recherches menées sur ces matériaux, on distingue deux principales familles d'oxyfluorures : les systèmes à bases d'aluminosilicates et les systèmes à base de germanates.

Dans les systèmes à base d'aluminosilicates  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , des phases cristallines fluorées de type fluorine  $\text{MF}_2$  ou à symétrie hexagonale telle que  $\text{LaF}_3$  ont été décrites en fonction des composés fluorés insérés. Les systèmes suivants ont ainsi été étudiés :

- $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CdF}_2\text{-PbF}_2$  Co-dopées  $\text{ErF}_3$  et  $\text{YbF}_3$  étudié pour la première fois par Wang et al. [61].
- $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-LaF}_3$  dopé  $\text{LnF}_3$  [62].

Toutes ces études décrivent l'incorporation des ions de terres rares dans les cristallites et leur influence sur les propriétés spectroscopiques du matériau.

### **c) Vitrocéramiques pour l'optique non linéaire**

L'étude de vitrocéramiques pour des applications en optique non linéaire est elle aussi très récente. En 1995, Shiyoa et al. [64] décrivent l'obtention d'une vitrocéramique dans le système  $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O}$  et la génération de second harmonique [64, 65]. Cette dernière fut également observée dans le système  $\text{Cs}_2\text{O-Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$  avec la formation de cristaux ferromagnétiques  $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$  [66]. D'autres études se sont suivies axées principalement sur des verres à base de silicates ou d'oxydes de métaux lourds [67, 68].

### **d) Vitrocéramiques pour l'optique passive**

Par opposition au domaine de l'optique active pour lequel la lumière est transformée (amplifiée, filtrée, etc...), les matériaux étudiés pour l'optique passive ne font que guider la lumière, sans la modifier (mis à part l'atténuation du rayonnement guidée due aux propriétés intrinsèques du matériau). Les guides d'ondes utilisés pour la transmission d'une onde lumineuse tels que les fibres optiques, ou encore les lentilles sont ainsi des exemples d'applications en optique passive.

Avec la miniaturisation des composants dans l'industrie de l'électricité et de l'électronique, les composants optiques sont également devenus nécessaires à l'échelle microscopique.

Un parfait exemple de cette demande grandissante est la réalisation de microlentilles optiques [69].

Le système utilisé pour préparer ces microlentilles est le même que celui des verres photosensibles sur lesquels travaillait Stookey lorsqu'il a découvert ces matériaux : Fotoform<sup>®</sup> et Fotoceram<sup>®</sup> notamment. Des particules métalliques d'argent, d'or ou de cuivre sont nucléées dans un verre du système  $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$  par irradiation dans le domaine

ultra-violet du spectre électromagnétique et généralement suivi de traitements thermiques. Par un phénomène photo-électronique, ces métaux sont réduits dans le matériau et précipitent alors pour former des nucléi.

Grâce à un traitement thermique adéquat, une cristallisation localisée de **métasilicate de lithium** ( $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ) autour de ces nucléi est observée.

## **I.5. Vitrocéramiques à base de verres d'oxydes**

### **I.5.1. Composition**

Les verres d'oxydes sont souvent constitués de plusieurs composés ayant chacun un rôle déterminé : formation de verre, diminution de la température de transition vitreuse, agents nucléants, affinage... Il est cependant possible d'obtenir des verres avec un seul composant  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Mais ceux-ci, hormis  $\text{SiO}_2$ , sont chers ( $\text{GeO}_2$ ) ou hygroscopiques ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ) et donc non utilisables individuellement. Dans le but de réduire les coûts de production, les verres fabriqués industriellement sont obtenus par le mélange la silice  $\text{SiO}_2$  en forte proportion à des modificateurs de réseau tels que les alcalins  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$  permettant une diminution des températures de fusion du verre de base par formation de liaisons **Si-O** non pontantes.

Une liste non-exhaustive des composés susceptibles d'être contenus dans des verres et vitrocéramiques d'oxydes, ainsi que leur rôle, est présentée dans le tableau suivant :

Formateurs de verre	$\text{SiO}_2$ , $\text{GeO}_2$ , ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ), $\text{B}_2\text{O}_3$ , $\text{As}_2\text{O}_3$ , $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , $\text{TeO}_2$ , $\text{SeO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Ge}_2\text{O}_3$ , $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , $\text{V}_2\text{O}_5$ , $\text{WO}_3$ , $\text{MoO}_3$ ...
Modificateurs de réseau - Fondants	$\text{CaO}$ , $\text{Na}_2\text{O}$ , $\text{Li}_2\text{O}$ , $\text{K}_2\text{O}$ , $\text{BaO}$ , $\text{PbO}$ , $\text{BrO}$ ...
Colorants	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{CoO}_2$ , $\text{MgO}_2$ , $\text{CuO}_2$ ...
Décolorants	<b>Antimoine ou manganèse...</b>

**Tableau 12:** Rôles des additifs présents dans des verres de silicate [70].

L'ajout d'agents nucléants dans des proportions variant de quelques ppm à plus de 4% atomique, tels que  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , facilite l'obtention de la germination dans le volume. Une cristallisation contrôlée à partir d'éléments nucléants permet le développement de cristaux nanométriques, orientés aléatoirement, sans vide, ni fissures ou autres porosités. Il en résulte l'obtention facile de vitrocéramiques transparentes.

La principale caractéristique des verres à base de silice est leur transparence à la lumière du visible jusqu'à 3 à 5  $\mu\text{m}$ . De plus, ces verres se caractérisent par une grande stabilité thermique et une résistance très élevée à la corrosion [70].

### **I.5.2. Synthèse des verres**

Les verres d'oxydes sont traditionnellement obtenus en chauffant, jusqu'à fusion, divers composés. Après un traitement d'affinage de quelques heures à haute température, le mélange liquide est coulé dans un moule. Le verre obtenu est ensuite recuit à une température proche de la température de transition vitreuse  $T_g$  afin de minimiser les tensions internes. La qualité du verre initial est déterminante dans le développement de la qualité de la vitrocéramique. La pureté finale de la vitrocéramique dépendra en grande partie des éléments utilisés pour former le verre. Par conséquent, il est important de choisir des éléments de départ d'une extrême pureté.

D'autres techniques telles que les procédés sol-gel, sous phase vapeur (évaporation sous vide, Chemical Vapor Deposition...) peuvent également être utilisées pour obtenir des verres d'oxydes [70].

### **I.5.3. Traitement thermique**

Il existe aujourd'hui de nombreuses méthodes de synthèse de vitrocéramiques de silicates. Celles-ci sont généralement obtenues en contrôlant la cristallisation du verre de base. Le traitement le plus usité reste le traitement thermique. Il consiste à chauffer le verre de base à température adéquate (supérieure à  $T_g$ ) dans le but de créer des nuclei stables dans le volume du verre puis d'augmenter cette température à un second palier, conduisant à une croissance contrôlée des cristaux.

De nombreux ouvrages mentionnent la difficulté d'adapter des processus à la fabrication industrielle [71, 72].

### **I.5.4. Principales vitrocéramiques commerciales**

Une vitrocéramique peut contenir un fort taux de matrice vitreuse résiduelle ou être fortement cristalline. Elle peut être constituée d'une ou plusieurs phases cristallisées avec des tailles de cristaux parfois hétérogènes, et ces paramètres sont déterminants dans le comportement final de la vitrocéramique [70].

A ce jour plusieurs systèmes vitreux permettent la commercialisation de vitrocéramiques dans des domaines d'applications variés. Nous nous sommes essentiellement focalisés sur les vitrocéramiques industrielles dont l'intérêt et la reproductibilité ont été démontrés à grande échelle. Elles sont résumées ci-dessous :

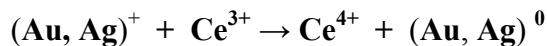


- **Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>** : à faible coefficient de dilatation
- **MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>** : à base de cordiérite (aux bonnes tenues mécaniques, thermiques et aux propriétés diélectriques intéressantes)
- **Li<sub>2</sub>O- SiO<sub>2</sub>** : ayant la capacité à être gravées photo-chimiquement
- **Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>** : vitrocéramiques néphélines à forte dureté par compression
- **K<sub>2</sub>O-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-F** : ‘fluormica’ présentant la possibilité d’être façonnées
- **CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>** : vitrocéramiques à faible coût, fabriquées à partir de matériaux naturels et de scories

#### **I.5.4.1. Gravure photochimique**

Certains verres dits photo-sensitifs ont été étudiés principalement dans le système **Li<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>** [73, 74]. Ces verres contiennent en faible quantité de **0,01 à 0,1%** massique environ les éléments **Ag, Cu, Au**. La nucléation de particules est possible par irradiation des verres à des longueurs d’onde comprises entre **300 et 350 nm** et par traitements thermiques ultérieurs.

Cette technique de traitement est très intéressante car elle permet de contrôler l’endroit où se produira la nucléation. Ce phénomène est généré par l’absorption de la lumière **UV** par des photoélectrons, conduisant à la formation de nouveaux photoélectrons et à la nucléation de particules métalliques, par exemple :



Certains verres à base de silicate de lithium possèdent des propriétés de gravure remarquables. La cristallisation de métasilicate de lithium (**Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>**) sous forme dendritique, aux abords des colloïdes métalliques obtenus par irradiation, facilite la gravure par acide HF. Il est alors possible en sélectionnant les parties irradiées de contrôler la gravure. Un second traitement UV puis thermique conduit à une phase stable de disilicate de lithium (**Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**) et du quartz  $\alpha$ .

La vitrocéramique finale est résistante, tenace, et reproduit fidèlement le modèle photographe. La vitrocéramique Fotoceram développée par Corning peut être citée comme exemple. Les intéressantes propriétés diélectriques et la forte résistivité à haute température font que cette vitrocéramique possède de nombreuses applications : bloc magnétique de têtes d’enregistrements, dispositifs hydrauliques...

**I.5.4.2. Vitrocéramiques biocompatibles**

Il s'agit d'un nouveau domaine d'investigation des vitrocéramiques : une utilisation semblable à celle des biomatériaux dans la dentisterie ou plus généralement dans le domaine de la médecine humaine. Ces vitrocéramiques peuvent être réalisées selon la formation 'hydroplastique' qui consiste à mélanger de la poudre de vitrocéramique obtenue par traitement thermique à une phase liquide et cuire sous pression cet amalgame pour former des pastilles. Ces pastilles peuvent être utilisées dans la restauration dentaire par différents procédés : vaporisation thermique, moulage et pressage (Empress II<sup>®</sup> par cristallisation de lithium disilicate), infusion et modelage (DICOR<sup>®</sup>), polissage (CEREC<sup>®</sup> par cristallisation de leucite) [75, 76]. Les compositions des verres de départ sont présentées dans le tableau ci-dessous :

Composants	Empress II	DICOR
<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>57 – 80</b>	<b>57.0-75.0</b>
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>0 – 5</b>	<b>0-2.5</b>
<b>La<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>0.1 – 6</b>	<b>0.1-4.0</b>
<b>MgO</b>	<b>0 – 5</b>	<b>0.1-4.0</b>
<b>ZnO</b>	<b>0 – 8</b>	<b>0-6.0</b>
<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>0 – 13</b>	<b>0-9.0</b>
<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>0 – 2</b>	<b>0-2</b>
<b>ZrO</b>	<b>0 – 3</b>	<b>0-3</b>
<b>Li<sub>2</sub>O</b>	<b>11 – 19</b>	<b>13.0-19.0</b>
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>0 – 11</b>	<b>0-8.0</b>
<b>Colorants</b>	<b>0.05 à 6.0</b>	<b>0.05-6.0</b>
<b>Adjuvants</b>	<b>0 à 3.0</b>	<b>0-3.0</b>

**Tableau 13:** Exemple de composition de verres servant à la fabrication de vitrocéramiques nécessaires a la restauration dentaire [70, 75, 76].

La vitrocéramique IPS Empress II<sup>®</sup> est cristallisée à hauteur de 60%. Des phases de disilicate de lithium (baguettes de 500 nm à 4 μm) et d'orthophosphate de lithium de 60 nm (Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) lui confèrent une excellente durabilité chimique et d'impressionnantes propriétés

mécaniques ( $K_{Ic} > 3\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , résistance à la flexion : 433 MPa). Selon la teneur en cristaux, il est possible de maintenir une certaine translucidité du matériau.

### **I.6. Vitrocéramiques d'oxyfluorures**

Les verres d'oxyfluorures appartiennent à une catégorie de verres inventés et étudiés plus récemment que les verres d'oxydes. De nombreuses études ont été effectuées sur les vitrocéramiques d'oxyfluorures dopées aux terres-rares. La première publication dans ce domaine date seulement de 1993 [77].

Les verres d'oxyfluorures permettent la dissolution de fortes teneurs en terre-rare. Ces verres sont cependant connus pour être corrosifs en présence d'eau et d'oxygène. Ils sont de plus toxiques, instables et relativement chers. L'addition de verres d'oxydes aux verres de fluorures permet de réaliser des verres reconnus pour avoir une importante stabilité thermique et une meilleure résistance à la corrosion chimique. L'objectif est ici de combiner l'environnement propice à l'intégration de terres-rares par les fluorures aux intéressantes propriétés thermiques et chimiques des verres d'oxydes. Ceci est rendu possible par la formation de cristallites de fluorure dopées terres-rares encastrées dans une matrice vitreuse d'oxydes. Les vitrocéramiques transparentes dopées d'oxyfluorures ont un intérêt significatif pour la production de nouveaux dispositifs d'optoélectronique. En effet, l'environnement à faible énergie de phonon des fluorures pour des terres-rares permet d'obtenir un rendement quantique élevé. L'environnement cristallin est de plus favorable aux fluorescences.

A ce jour, les études portent encore essentiellement sur la nanocristallisation de  $\text{LaF}_3$  et de  $\text{PbF}_2$  dans de nouvelles matrices vitreuses et s'orientent vers la cristallisation de particules d'environ 10-15 nm de  $\text{MF}_2$  (avec  $\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Cd}$ ) tels que  $\text{CaF}_2$  et  $\text{BaF}_2$  dans les systèmes respectifs  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-NaF-CaF}_2$  [78] et  $\text{SiO}_2\text{-BaF}_2$  [79].

### **I.7. Vitrocéramiques de chalcogénures**

Les verres de chalcogénures contiennent au moins un élément chalcogène, que ce soit S, Se, ou Te. Ils font l'objet de nombreuses recherches pour des applications passives ou actives, en cause de leur grand domaine de transmission qui s'étend du visible jusqu'à l'infrarouge lointain. Ces verres sont notamment commercialisés pour l'imagerie thermique et ils sont également des matrices très efficaces pour le dopage de terres-rares grâce à leur très faible énergie de phonon.

Les chalcogènes présentent une tension de vapeur non-négligeable lorsqu'ils sont fondus. De ce fait, les verres de chalcogénures sont généralement synthétisés dans un tube en silice scelle sous vide.

Associés à leur domaine de transmission, ces verres ont des liaisons chimiques relativement faibles conduisant à des propriétés thermo-mécaniques médiocres par rapport aux verres d'oxydes par exemple. Une des techniques pour améliorer ces propriétés est de fabriquer des matériaux composites comme les vitrocéramiques.

De nombreux travaux ont été réalisés sur des études thermodynamiques de cristallisation de verres de chalcogénures. Cependant, il s'est avéré difficile de contrôler la cristallisation de ces verres pour générer des cristaux de taille submicronique de façon homogène [80, 81]. Les deux méthodes classiques d'obtention de vitrocéramiques, par nucléation homogène et par nucléation hétérogène avec ajout de nucléant, n'ont pu jusqu'à présent aboutir à l'obtention de vitrocéramiques susceptibles de conserver une bonne transmission dans le domaine de l'infrarouge.

En 1973, Mecholsky a travaillé sur une composition du système **PbSeGe<sub>1.5</sub>As<sub>0.5</sub>Se<sub>3</sub>**, obtenant une vitrocéramique relativement transparente entre 8 et 12  $\mu\text{m}$ . Les traitements thermiques ont permis une cristallisation à hauteur de 60% sous forme de **PbSe**, **PbSe<sub>2</sub>** et **GeSe<sub>2</sub>** de 0,5  $\mu\text{m}$  de diamètre. Le module de rupture de la vitrocéramique a doublé et la dureté augmente de 30% [82, 83].

Cheng Jijian a étudié le système **As-Ge-Se-Sn** en incluant différents types d'agents nucléants. Une forte proportion de cristaux inférieurs à 1  $\mu\text{m}$  a été obtenue tout en maintenant une relative transparence dans l'infrarouge. La génération de cristaux de **ZrSe<sub>2</sub>** conduit à une augmentation de certaines propriétés mécaniques dont la résistance à la propagation de fissures [84, 85].

Plus récemment, des études sur les verres **Ga**, **Ge**, **Sb**, **Se** ont démontré qu'il semble nécessaire de posséder des verres stables face à la cristallisation pour obtenir des vitrocéramiques transparentes [86, 87]. Des traitements thermiques légèrement supérieurs à **T<sub>g</sub>** (environ 30°C) ont mené à des vitrocéramiques transparentes dans le domaine de longueurs d'onde 2-15 mm. Une température de recuit trop élevée conduit à la croissance rapide de cristaux, diminuant la transparence du matériau dans la région **IR**.

De plus, il a été observé qu'une proportion significative de microcristaux dans la matrice vitreuse permet une diminution du coefficient de dilatation  $\alpha$ . Il a également été démontré qu'il est possible d'obtenir des optiques de grande précision par moulage [88].

Ces vitrocéramiques de chalcogénures sont d'excellentes matrices pour les ions de terres-rares. V. Seznec et al. ont démontré qu'il est possible de générer des nanocristaux contenant des ions  $\text{Nd}^{3+}$  à partir d'une matrice vitreuse **Ge-Ga-Sb-S-CsCl** [89]. Les émissions de cet ion sont beaucoup plus intenses dans les vitrocéramiques que dans les verres possédant exactement la même composition.

## **II. LES CERAMIQUES DENTAIRES**

### **II.1. introduction**

Développer une céramique dentaire, c'est répondre aux différents besoins du client (prothésiste, chirurgien-dentiste, patient) en matière de fiabilité, d'esthétique et de facilité de mise en forme. L'objectif de l'équipe de recherche chargée de la mise au point des matériaux est d'anticiper au maximum les cas auxquels les céramistes sont confrontés quotidiennement pour optimiser l'adéquation entre les propriétés des matériaux céramiques et leur utilisation et faciliter ainsi leur mise en œuvre.

La céramique dentaire fait partie du domaine des céramiques dites techniques au sens large qui contient aussi bien les céramiques réfractaires que les verres de silice ultra purs utilisés dans les télécommunications ou ceux transmettant l'infrarouge utilisés dans les dispositifs de vision nocturne. Les matériaux céramiques progressent, les céramiques dentaires également, en terme de connaissance des compositions vitreuses, de techniques de fabrication, de stabilité... La maîtrise des matériaux associée à l'utilisation de nouvelles technologies en matière de recherche et de production permettent aujourd'hui de fabriquer une nouvelle génération de céramique dentaire. Plus simple utilisation et plus fiable, elle permet de copier l'esthétique de la dent naturelle et nécessite un minimum de retouches après cuisson [90].

### **II.2. Céramique basse fusion (Ex : dentCeram LF)**

Historiquement, les céramiques basse fusion et haute dilatation étaient utilisées uniquement sur des alliages précieux à forte teneur en or, ce qui permettait d'utiliser un seul alliage pour tout type de prothèse (couronne coulée, céramo - métallique, inlay, onlay...). Depuis, les industriels ont développé des alliages non précieux haute dilatation (exemple : Remanium LFC). Il devient ainsi possible d'utiliser la céramique basse fusion haute dilatation sur une gamme élargie de matériaux d'armature.

La céramique dentCeram LF est une céramique basse fusion nouvelle génération polyvalente qui permet d'effectuer des restaurations sur différents supports : alliages précieux, non précieux ainsi que tout céramique ayant des coefficients de dilatation élevés ( $15.9 - 17.0 * 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  (25- 500°C)) [90].

### **II.2.1 Fabrication**

Deux principes de fabrication sont possibles pour créer une céramique dentaire ;

- Le premier, le plus ancien et toujours cours, vise à utiliser du feldspath, minéral naturel, permettant d'obtenir une porcelaine feldspathique traditionnelle.

Le second utilise des matières premières de synthèse donnant naissance à une céramique « dite synthétique ».

La seconde technique a été retenue par Sofraced depuis de nombreuses années pour fabriquer ses gammes de céramiques pour plusieurs raisons : il est ainsi possible de travailler avec des matières premières pures permettant d'optimiser le verre de base, sa composition, sa pureté et sa microstructure. Cela permet également d'assurer la reproductibilité des lots de verres et de vitrocéramiques en production et éviter toute dépendance de la composition des gisements de minerais naturels.

Les vitrocéramiques comme dentCeram LF sont constituées d'une base vitreuse dans laquelle ont été développés des cristaux dont la nature, le nombre et la taille apportent les propriétés finales.

Le verre de base est la silice,  $\text{SiO}_2$  ; sa température de fusion de l'ordre de 1700°C et un faible coefficient de dilatation ( $0.5 * 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ) en raison de très fortes liaisons silice-oxygène. Ses propriétés ne permettent pas de recouvrir les alliages dentaires.

Pour abaisser sa température de cuisson et augmenter son coefficient de dilatation, il est nécessaire de modifier le réseau de la silice, de casser ces fortes liaisons, en intégrant des modificateurs de réseaux, des fondants, que sont typiquement les oxydes alcalins, tels que l'oxyde de sodium ou de potassium. Ceci présente toutefois des limites, car au-delà d'un certain seuil ces alcalins augmentent drastiquement le phénomène de lixiviation (extraction des principes solubles d'une substance par le lavage).

Le travail de l'ingénieur consiste à bien maîtriser la chimie des verres au niveau du choix des constituants et de leur proportion, afin d'obtenir les propriétés requises en terme de température, de dilatation, de solubilité chimique, de transparence, de qualité optique [90].

### II.2.2. Synoptique d'élaboration de dentceram LF

La première étape de fabrication consiste à mélanger les matières premières suivant une composition calculée pour obtenir une céramique dentaire ayant une température de cuisson de 765 °C et un coefficient de dilatation de  $14.2 * 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  (mesuré entre 25 et 500°C).

Ce mélange de poudres d'oxydes, de carbonates, va être transformé en verre fondu au cours du processus de fusion.

La température s'élève alors jusqu'à 1400°C-1500°C. Une montée progressive en température va permettre au mélange de subir diverses transformations : déshydratation, décomposition des carbonates avec dégagement gazeux de  $\text{CO}_2$ , formation locale de composés par frittage, fusion de certains éléments qui permettront la dissolution anticipée des éléments les plus réfractaires. Le verre ainsi formé va être homogénéisé pendant plusieurs heures à haute température et affiné de façon à éliminer les bulles de gaz issues notamment de la dissociation des matières premières (Figure 7).

Le verre fondu est ensuite trempé dans de l'eau pour empêcher sa cristallisation. Le choc thermique ainsi créé permet d'obtenir de petits blocs inférieurs à 1cm et facilite le broyage ultérieur du verre.

La dilatation maximale d'un verre répondant aux exigences d'une application dentaire, notamment en matière de solubilité chimique, se situe aux alentours de  $11 * 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ . Cette dilatation ne permet pas de recouvrir les alliages dentaires dits conventionnels et à fortiori pas les alliages haute dilatation. L'utilisation de cristaux de leucite ( $\text{KAlSiO}_6$ ), dont le coefficient de dilatation est d'environ  $30 * 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , va permettre de contrôler à façon la dilatation de la céramique dentaire [90].

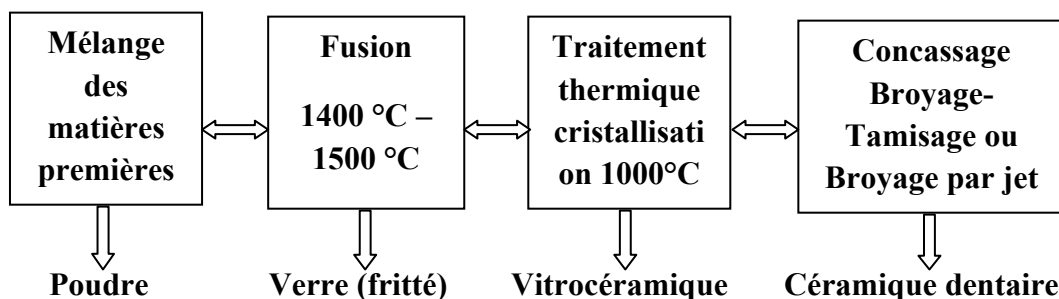


Figure 7. Synoptique d'élaboration de dentCerAM LF [90].

Un traitement thermique de cristallisation permet alors de générer de fins cristaux de leucite dans le verre de base. Le réseau du verre est non ordonné contrairement à un réseau de cristaux.

Le traitement thermique de cristallisation va donc permettre d'organiser une partie des atomes du verre sous forme de cristaux ; c'est ce que l'on appelle une vitrocéramique.

Ce processus est dépendant de la composition du verre de base, calculée de manière à prédéfinir la proportion de leucite à cristalliser en adaptant les quantités de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{K}_2\text{O}$ . La viscosité du verre joue également un rôle dans la vitrocéramisation puisqu'elle contrôle la facilité de déplacement des atomes. Pour fabriquer dentCeram LF, dont l'atout principal est la stabilité au fil des cuissons notamment en dilatation et en teinte, il est nécessaire de contrôler à la fois la composition vitreuse initiale (ce qui est possible en travaillant avec des matières premières de synthèse), la température et le temps du traitement thermique.

Cette vitrocéramique est ensuite concassée. Le broyage-tamissage est alors effectué suivant deux techniques. Le broyage en jarre de porcelaine suivi d'un tamissage est encore utilisé pour des masses de la gamme bien précises (poudres colorées par exemple) mais l'utilisation d'une technologie de pointe telle que le broyage par jet d'air tend à remplacer cette double étape. Cette technique consiste à amener la vitrocéramique concassée dans une enceinte dans laquelle arrive également de l'air comprimé qui va faire s'entrechoquer les grains. Un sélecteur sépare les grains broyés en fonction de leur taille et permet alors d'obtenir la poudre de granulométrie voulue [90].

### **II.2.3. Contrôles matériaux**

Les céramiques dentaires sont fabriquées en respectant les deux normes internationales **ISO 6872** et **ISO 9693**. Les contrôles imposés par ces normes sont la solubilité chimique, la résistance mécanique et l'adhésion métal-céramique. Pour assurer la qualité de dentCeram LF, d'autres contrôles ont été réalisés notamment en matière de teinte, de dilatation, de stabilité.

#### **II.2.3.1. Résistance mécanique**

Un certain nombre d'études montrent que de fins cristaux de leucite distribués de façon homogène dans la vitrocéramique diminuent le nombre de micro-défauts à l'interface du verre et de la leucite [91] et optimisent ainsi la résistance mécanique [92]. Cette technique de pointe a été développée pour dentCeram LF afin d'en faire une céramique particulièrement résistante [90].



### **II.2.3.2. Adhésion**

Le test d'adhésion céramique-métal consiste à soumettre une éprouvette de métal recouverte sur son tiers médian de céramique à une contrainte de flexion 3 points. Ce test normalisé (**ISO 9693**) est connu sous le nom de test de Schwickerat. Une adhésion minimale de 25 MPa est requise. Avec dentCeram LF, on mesure classiquement des valeurs d'adhésion d'environ 45 MPa. Cette moyenne varie en fonction de l'alliage utilisé et des conditions de préparation de surface (oxydation, sablage) [93, 94].

### **II.2.4. Solubilité chimique**

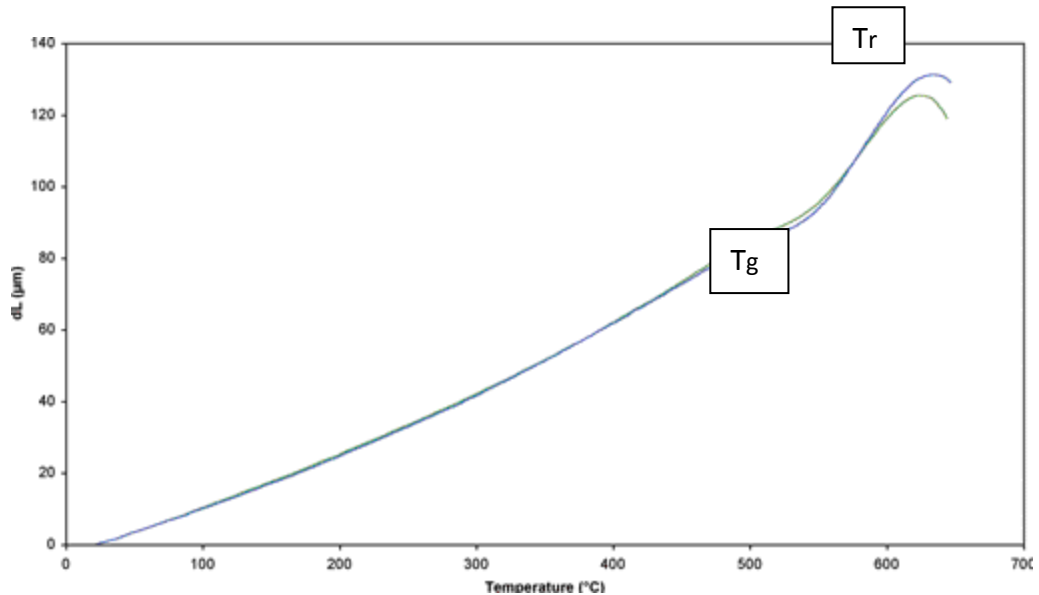
Le test de solubilité chimique décrit dans la norme **ISO 6872** permet de simuler une dégradation accélérée de la céramique en bouche. Six pastilles de céramiques sont réalisées puis plongées dans une solution d'acide acétique diluée à 4 % maintenue à 80°C pendant 16h. La norme impose une solubilité maximale de 100µg /cm<sup>2</sup> (20 µg /cm<sup>2</sup> mesuré pour dentCeram LF) [90].

### **II.2.5. Dilatation thermique**

Le coefficient de dilatation ainsi que sa stabilité sont mesurés via un dilatomètre. L'analyse dilatométrique est un jalon très important dans le contrôle des céramiques dentaires puisqu'il est l'un des principaux garants du bon accord alliage - céramique.

Pour effectuer cette mesure, on réalise des barreaux de céramique dentaire, qui sont ensuite placés sur un porte échantillon, à l'intérieur d'un four. Un poussoir en alumine vient au contact de l'échantillon et enregistre son élongation (dL) lors de la montée progressive en température. La courbe de dilatation thermique d'un verre ou d'une vitrocéramique (Figure 8) est caractérisée par deux températures : T<sub>g</sub>, de transition vitreuse, et T<sub>r</sub>, température de ramollissement. Lors d'un cycle de cuisson, la céramique relaxe les contraintes lorsqu'elle se trouve dans son état « visqueux », au-delà de T<sub>g</sub>. En deçà, l'accord du coefficient de dilatation de la céramique et de l'alliage est important car les contraintes ne pourront plus se relaxer. La pente de la partie linéaire de la courbe est directement reliée au coefficient de dilatation thermique.

Le coefficient de dilatation optimal de la céramique est déterminé pendant le développement du matériau en réalisant des montages de dents dont la taille et la forme représentent les cas cliniques les plus défavorables. On note que la résistance de la céramique est accrue lorsqu'elle se trouve en légère compression, c'est-à-dire lorsque son coefficient de dilatation est légèrement inférieur à celui de l'alliage [90].



**Figure 8.** Les courbes de dilatation d'une dentine dentCeram LF après 1 et 5 cuissons se superposent parfaitement, garantissant une parfaite stabilité du coefficient de dilatation de la céramique au fil des cuissons [90].

Une des méthodes permettant d'affiner l'accord céramique-alliage ou céramique-céramique consiste à effectuer des tests de chocs thermiques sur des coiffes Richmond en les plongeant, à partir de différentes températures allant de 105°C à 165°C, dans un bain d'eau glacée (0°C).

Le coefficient de dilatation de la céramique doit être stable au fil des cuissons afin de conserver un accord optimum entre les couches céramiques et le métal.

La dilatation thermique de dentCeram LF est particulièrement stable entre 1 et 5 cuissons comme le montre la parfaite superposition des courbes de dilatation enregistrées pour une dentine. Il s'agit d'un avantage important de cette céramique [90].

### II.2.6. Dureté

La résistance du matériau vis-à-vis d'une charge mécanique concentrée est désignée par le terme de microdureté. La dureté de dentCeram LF a été mesurée en appliquant une pression sur un poinçon diamanté de forme pyramidale (dureté Vickers).

On remarque que les valeurs de dureté mesurées pour une céramique dentaire sont dépendantes des conditions opératoires et de la charge appliquée. Plus les charges appliquées sont faibles et plus les valeurs de dureté sont élevées. Il convient toujours de rester prudent dans les analyses comparatives.

Les résultats des mesures effectuées à sec sont plus élevés que pour celles effectuées en solution. Une couche hydroxyle se forme entraînant une microdureté plus faible [93].

Pour des conditions opératoires strictement identiques, les microduretés des différentes familles de céramiques dentaires sont relativement proches.

Elles varient entre 490 et 565 HV0.3, ce qui est cohérent, car l'ensemble des céramiques dentaires font partie d'une même classe de matériaux.

L'abrasion, souvent mise en relation directe avec la dureté, est un phénomène complexe et différent. La microstructure de la céramique et la rugosité de surface notamment font partie des facteurs influençant fortement le comportement des couples céramique/dent naturelle [90].

### **II.2.7. Propriétés optiques**

L'interaction de la lumière avec la matière est un phénomène particulièrement complexe qu'il est nécessaire de bien connaître lors du développement d'une céramique dentaire. L'analyse colorimétrique de la dent est basée sur l'observation de différents paramètres.

La teinte ne représente qu'une des dimensions de la couleur, les deux autres étant la saturation et la luminosité. Cette dernière constitue d'ailleurs un facteur très important à respecter pour s'assurer de l'intégration esthétique des restaurations.

Si cette trivalence chromatique peut être appliquée aux couleurs des matériaux opaques (employée dans l'industrie du textile par exemple), d'autres paramètres comme la translucidité et l'opalescence viennent, pour une vitrocéramique dentaire, compliquer la détermination de la couleur et la reproduction de l'aspect naturel des dents. La translucidité d'une masse céramique entre à cent pour cent dans la détermination des teintes et l'opalescence de l'émail est une véritable dimension qu'il convient de reproduire.

La brillance de l'émail est également plus ou moins importante selon les cas. Il est donc nécessaire d'avoir une céramique permettant de s'adapter au niveau de brillance souhaité en modifiant le cycle de cuisson.

Tous ces paramètres qui doivent être stables et reproductibles au fil des cuissons afin d'offrir un plus grand confort de travail ont fait l'objet d'une optimisation par l'équipe chargée du développement de dentCeram LF [90].

### **II.2.8. Fiabilité des teintes**

La définition de la couleur « sensation perçue par l'œil, caractéristique de la longueur d'onde de la radiation lumineuse reçue », démontre bien combien il est complexe de reproduire une teinte.

L'interaction de la lumière avec la dent, au travers de différents phénomènes : diffusion, réflexions partielles directes, absorption, mais aussi transmission, détermine cette couleur. La lumière « blanche » émise par le soleil à une température de 6500K se décompose en un ensemble de rayonnements dont les longueurs d'onde se situent entre 0,4 et 0,7 mm (allant du bleu au rouge).

Chacune de ces longueurs d'onde interagissent différemment avec les objets.

En traversant l'atmosphère et suivant l'angle que fait le soleil avec la terre, les rayons du soleil interagissent plus ou moins avec les molécules d'air [95] et la lumière du jour initialement blanche apparaît alors sous des dominantes différentes en fonction de l'heure et du lieu de l'observation. Si l'on apprécie la couleur d'une dent sous cette lumière du jour, sa couleur en sera influencée [96].

L'environnement de la dent observée joue également de façon importante sur notre perception de la couleur.

### **II.2.9. Opalescence**

La reproduction de l'aspect naturel de l'émail nécessite différents types de masses «émail » afin de gérer la transparence, la luminosité et l'opalescence.

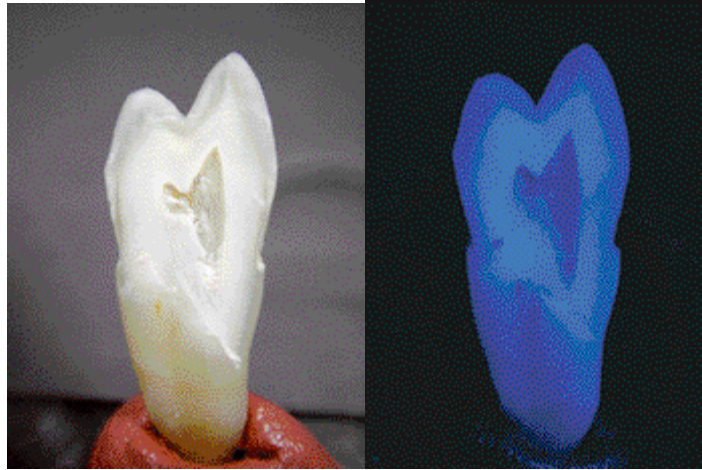
L'opalescence est l'aspect bleuté de la zone du bord libre lié à la réflexion de la lumière. En lumière transmise, cette zone paraît légèrement orangée.

Ce phénomène est là encore dû à l'interaction de la lumière avec la matière et non pas à une pigmentation bleue. Pour les dents naturelles, ce sont les prismes de l'émail qui assurent cet effet.

L'opalescence conçue dans les incisals dentCeram LF résulte du développement de minuscules phases insolubles dans le verre de base, dont la taille et la forme contrôlent la diffusion de la lumière (diffusion de la partie bleue du spectre lumineux laissant ainsi passer la partie orangée du spectre) et confèrent un aspect naturel. Ce phénomène, contrôlé par la composition verrière, est stable au fil des cuissons [90].

### **II.2.10. Fluorescence**

La dent naturelle possède la propriété d'émettre de la lumière lorsqu'elle est exposée sous un rayonnement ultra violet (Figures. 9 et 10). Ce phénomène de fluorescence a été également naturellement recréé dans les masses de dentCeram LF [90].



**Figures 9 et 10.** Coupe de dent sous lumière du jour et sous lumière ultra violette [90].

### **II.2.11. Optimisation du modelage et du résultat après cuisson (Granulométrie)**

Les conditions d'utilisation des poudres de céramiques dentaires sont assez particulières comparées aux céramiques techniques classiques. L'absence de pressage pour la mise en forme, l'utilisation de programmes de cuissons particulièrement rapides ( $\pm$  12-13 minutes pour une dentine dentCeram LF), l'élimination nécessaire du liquide de montage...

La physico-chimie de ces matériaux céramiques pulvérulents (taille et forme des grains) est alors très importante pour le montage et la cuisson des céramiques dentaires.

Le phénomène de rétraction de la céramique lors de la cuisson est inhérent à tous les matériaux en poudre. Toutefois, une optimisation de la composition et de la granulométrie de dentCeram LF ainsi que l'utilisation d'un liquide de montage judicieux rend possible la limitation du retrait évitant ainsi d'avoir à subir le désagrément des cuissons de correction.

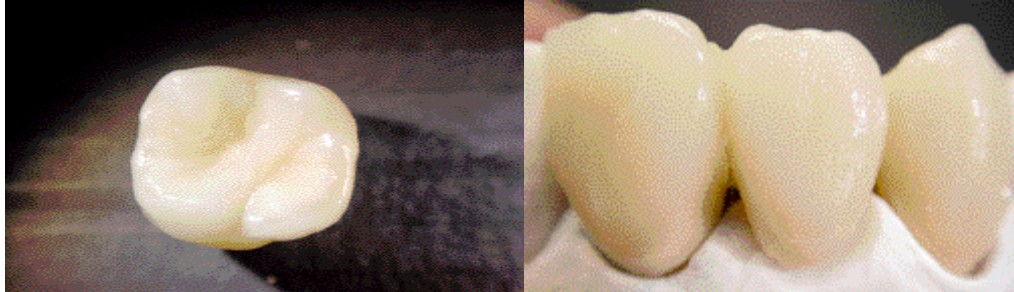
Chaque type de produit d'une gamme céramique donne lieu à une granulométrie optimisée. Pour optimiser le retrait à la cuisson d'une céramique dentaire, il est nécessaire de réaliser un empilement compact des grains en mélangeant des grains fins à des gros grains [90].

### **II.2.12. Liquide**

La surface des grains de céramique est chargée électro statiquement.

Le liquide de modelage est chargé en opposition afin d'assurer une très bonne tenue aux poudres dentCeram LF et ainsi un montage précis. La tension de surface du liquide permet d'optimiser la densification à cru de la céramique en contrôlant le volume entre les grains [90].

L'équilibre recherché pour dentCeram LF entre la nature, la taille et la forme des grains et le liquide de modelage conduit à un résultat précis après cuisson (Figures 11 et 12) [50].



**Figures 11 et 12. Aspect après 1ère cuisson [90].**

### **II.2.13. Conclusion**

L'expérience de Sofraced au niveau des techniques de fabrication des verres et vitrocéramiques a permis de développer une céramique basse fusion et haute dilatation simple d'utilisation, précise et fiable. Les contrôles mis en œuvre lors de la fabrication de dentCeram LF permettent d'en assurer une qualité constante respectant un haut niveau d'exigences esthétiques [90].

## **Chapitre III**

# **DENT NATURELLE ET ARTIFICIELLE**

### **I. LA DENT NATURELLE**

#### **I.1. Introduction**

Aujourd'hui, un beau sourire semble refléter un certain style de vie. En effet, embellir leur visage est l'un des objectifs premiers des patients qui demandent des soins dentaires électifs. Il est démontré que le tiers inférieur du visage joue un rôle primordial dans la perception de l'esthétique faciale et que la teinte des dents est l'une des principales préoccupations de nos patients.

Pour répondre à cette demande croissante, la dentisterie adhésive s'est très largement développée au cours des dernières années pour connaître une véritable « révolution silencieuse » (ROULET, DEGRANGE, 2000).

En parallèle, de nouveaux matériaux composites de plus en plus performants n'ont cessé de se développer.

La structure de la dent, la colorimétrie, les comportements face à la lumière sont des éléments qui doivent être parfaitement étudiés et maîtrisés pour la pratique de la dentisterie adhésive [97].

#### **I.2. Structure de la dent naturelle**

Les quatre principaux tissus qui constituent la dent sont : l'émail, la dentine le ciment et la pulpe. Dans cette étude, nous nous intéresserons qu'à l'émail et à la dentine ; les deux constituants de la couronne dentaire [97].

##### **I.2.1. L'émail**

L'émail est la couche externe qui recouvre la couronne des dents. Ce tissu est connu pour être le plus dur et le plus minéralisé de l'organisme. En effet, il est composé, pour 95% de sa masse de substances minérales et pour seulement 5% de sa masse de substances organiques et d'eau. La substance minérale est principalement constituée d'un réseau de cristaux d'hydroxy-apatites de calcium ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ), ce qui fait sa force mais aussi sa fragilité. La substance organique est pour sa part formée de protéines et de traces de lipides.

Sur des coupes par usure d'émail non déminéralisé, nous pouvons observer des lignes comme des bandes brunâtres, ce sont les stries de Retzius. En coupe longitudinale, elles

forment les périkymaties ; série des sillons parallèles au collet de la dent espacés plus ou moins régulièrement de 60 à 120 micromètres. En coupe transversale, ces stries apparaissent comme des cercles concentriques. Ces lignes sont comparables aux lignes de croissances des arbres. Les stries de Retzius représentent une région moins calcifiée résultant probablement d'un ralentissement de la formation de l'émail.

Quant au deuxième élément observable, sont les prismes de l'émail : chaque prisme minéralisé est fait de 4 à 8 micromètres et traverse l'émail de la jonction amérodentinaire jusqu'à la surface de la dent. Entre les prismes se trouve l'émail interprismatique. [98, 99].

Email	Zone ou Structure	Orientation des cristallites
Aprismatique	- Interne : au voisinage de la jonction amérodentinaire. - Externe : au voisinage de la surface.	⇨ Pas de variation entre groupes de cristallites, tous parallèles entre eux. ⇨ Cristallites parallèles entre eux.
Prismatique	- Email interprismatique  - Bâtonnets ou prismes	⇨ Réseau continu d'émail résultant de la sécrétion d'un ensemble d'améloblastes. Les cristallites forment un angle d'environ 60° avec les cristallites du bâtonnet. ⇨ Entité amélaire due à la sécrétion d'un seul améloblaste, résultant du comblement de l'espace laissé vacant par la rétraction du prolongement de Tomes.

**Tableau 14:** Structure de l'émail [98].

La composition de l'émail, sa forte minéralisation et l'arrangement des cristaux d'hydroxy-apatites font que ce tissu est dur mais friable, translucide et radio opaque.

### **I.2.2. La dentine**

La dentine, plus communément appelée ivoire, est le tissu minéralisé qui occupe le volume le plus important dans l'organe dentaire. Elle est, comme l'émail, composée d'une phase minérale et d'une phase organique. Ainsi la dentine est formée à 70% d'hydroxy-



apatites (carbonatées et magnésiées), à 20% de matrice organique (principalement du collagène) et à 10% d'eau. La dentine est recouverte par l'émail au niveau de la couronne et par le cément au niveau de la racine de la dent.

On distingue anatomiquement les couches de dentines périphériques (manteau dentinaire, couche hyaline de Hoppewell-Smith et couche granulaire de Tomes) et les couches de dentine circumpulpaire, avec :

- La dentine primaire : dentine élaborée jusqu'à la mise en fonction de la dent sur l'arcade,
- La dentine secondaire : dentine élaborée tout au long de la vie,
- La dentine tertiaire ou réactionnelle : dentine élaborée en réponse à une pathologie. Elle reste localisée au site traumatisé et se présente plus brune que les 2 autres vues précédemment [98, 99].

La dentine peut être intercanaliculaire ou péricanaliculaire.

Dentines périphériques	- Au niveau de la couronne - Au niveau de la racine	⇨ Manteau dentinaire. ⇨ Couche de Hopewell-Smith et couche granulaire de Tomes.
Dentines circumpulpaire	- Primaire  - Secondaire  - Intercanaliculaire  - Péricanaliculaire	⇨ Du stade initial de formation à la mise en fonction de la dent. ⇨ Suit la mise en fonction de la dent. ⇨ Réseau continu entre les canalicules. ⇨ Bordure entourant la lumière du canalicule.

**Tableau 15:** Différents types de dentines [98].

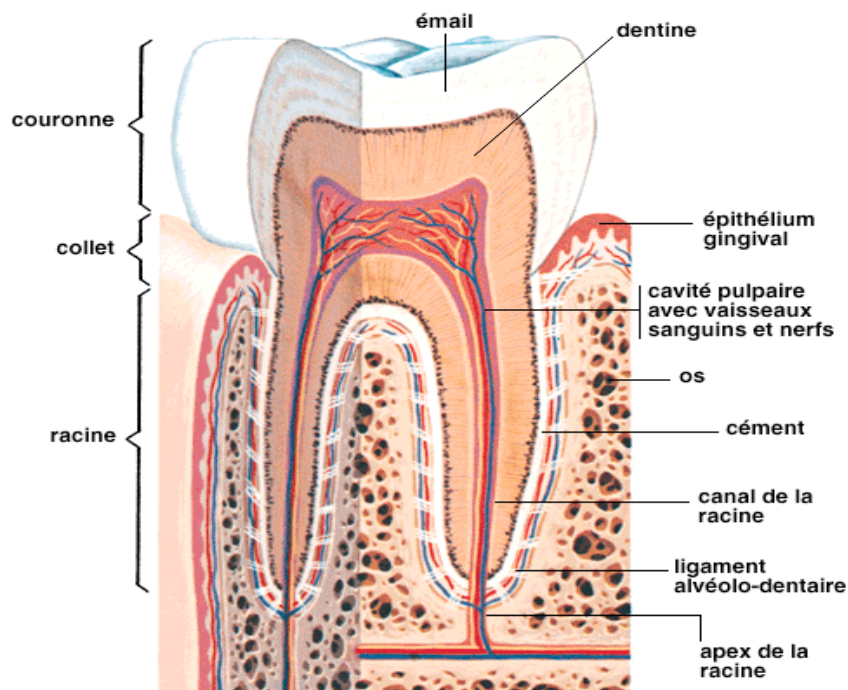


Figure 13. La dent naturelle [100].

La taille des incisives varie d'un individu à l'autre, mais des moyennes ont été établies, tout d'abord sur 398 incisives centrales puis sur 295 incisives latérales :

Éléments mesurés	Incisives centrales		incisives latérales	
	Moyenne (en mm)	Valeurs extrêmes (en mm)	Moyenne (en mm)	Valeurs extrêmes (en mm)
Longueur de la couronne	<b>11.2</b>	<b>8.6 - 14.7</b>	<b>9.8</b>	<b>7.4 - 11.9</b>
Longueur de la racine	<b>13</b>	<b>6.3 - 20.3</b>	<b>13.4</b>	<b>9.6 - 19.4</b>
Longueur globale	<b>23.6</b>	<b>16.5 - 32.6</b>	<b>22.5</b>	<b>17.7 - 28.9</b>
Couronne (M-D)	<b>8.6</b>	<b>7.1 - 10.5</b>	<b>6.6</b>	<b>5 - 9</b>
Largeur de la racine au collet	<b>6.4</b>	<b>5 - 8</b>	<b>4.7</b>	<b>3.4 - 6.4</b>
Couronne (V-L)	<b>7.1</b>	<b>6 - 8.5</b>	<b>6.2</b>	<b>5.3 - 7.3</b>
Racine (V-L) au collet	<b>6.4</b>	<b>5.1 - 7.8</b>	<b>5.8</b>	<b>4.5 - 7</b>
Courbe cervicale mésiale	<b>2.8</b>	<b>1.4 - 4.8</b>	<b>2.5</b>	<b>1.3 - 4</b>
Courbe cervicale distale	<b>2.3</b>	<b>0.7 - 4</b>	<b>1.9</b>	<b>0.8 - 3.7</b>

Tableau 16: La taille des incisives varie d'un individu à l'autre sur les incisives centrales et les incisives latérales [101, 102].

### **I.3. Les trois composantes de la couleur**

En odontologie conservatrice ou prothétique, il est habituel de parler de « prise de teinte ». Or, il conviendrait de parler de prise de couleur puisque la teinte ne représente qu'un tiers des composantes de la couleur, les deux autres dimensions de la couleur étant la saturation et la luminosité [103].

#### **I.3.1. La teinte**

La teinte, aussi appelée tonalité chromatique (hue en anglais) est souvent confondue avec la couleur. Elle caractérise la longueur d'onde de la lumière réfléchiée par l'objet observé. Elle correspond aux différentes sensations colorées : rouge, orange, vert, bleu... [103].

La teinte n'est pas nécessairement le facteur le plus important dans la réussite de la reproduction de la couleur des dents.

#### **I.3.2. La saturation**

Aussi appelée intensité ou densité de la couleur (chroma en anglais), la saturation est la mesure de la luminosité de la couleur, c'est-à-dire la quantité de saturation de teinte dans une couleur. Elle définit la pureté d'une teinte. Une couleur peut être dé-saturée ou éclaircie par adjonction de blanc, ce qui lui donnera un ton pastel.

Par ordre d'importance, la saturation est le deuxième facteur de succès dans la réalisation de prothèses [103].

#### **I.3.3. La luminosité**

Avec de nombreux synonymes comme la brillance, la luminance ou la valeur (value en anglais), la luminosité définit la qualité de coloration (claire ou foncée) dans une couleur, autrement dit, elle définit la quantité de blanc ou de noir dans une couleur.

Une dent de basse luminosité va paraître grise et sans vie.

La luminosité est le facteur le plus important lorsque l'on fait le choix de la couleur des dents [103].

### **I.4. Trajet optique dans la dent**

Les propriétés optiques des tissus dépendent de diverses variables : composition, structure, épaisseur, degré de translucidité, opalescence et état de surface. Notons que l'émail est deux fois plus translucide que la dentine.

L'émail est d'épaisseur croissante du collet au bord libre de la dent donc les propriétés optiques ne sont pas identiques au niveau des différents tiers de la dent :

- au tiers cervical : l'émail est très fin donc très transparent, ce qui laisse apparaître les tissus sous-jacents et donne un effet opaque,
- au tiers médian : la couche d'émail augmente donc la translucidité augmente,

- au tiers incisif : l'émail est très épais et peut atteindre 1,5 mm, cela provoque un effet d'opalescence, avec une couleur bleutée en lumière réfléchie et jaune orangée en lumière transmise.

Lorsque ces opalescences sont visibles sur les bords incisifs d'émail naturel, on parle alors d' « effet opale » [104, 105].

L'émail et la dentine évoluent tout au long de la vie mais les propriétés optiques de la dent varient avec l'âge :

- **L'émail** : Sur une dent jeune, l'émail est moins minéralisé mais très épais, ce qu'il fait que la dent paraît peu transparente mais très lumineuse. En comparaison, une dent âgée présente un émail plus minéralisé mais plus fin (par usure naturelle), cela se traduit par une forte translucidité (allant parfois jusqu'à la transparence) et par l'apparition de la dentine sous jacente très colorée et opaque.
- **La dentine** : Sa constitution organique confère à la dent un caractère fluorescent par la présence de pigments photosensibles aux rayons ultraviolets. Ces pigments ont la capacité de transformer les rayons UV de la lumière reçue en radiations visibles de plus grande longueur d'onde, c'est-à-dire du blanc intense au bleu léger (ORTET et al., 2005).

Lorsque la saturation de la dentine augmente, la fluorescence diminue. En revanche, plus la minéralisation est moindre, plus la fluorescence est intense.

La fluorescence de l'émail est trois fois inférieure à celle de la dentine.

### **I.5. Forme de la dent naturelle**

La forme et la position des dents apportent une contribution majeure à l'appréciation d'un sourire et de l'harmonie d'un visage.

Les dents antérieures se composent des canines, des incisives latérales et des incisives centrales. L'ensemble est appelé : bloc incisivo-canin.

## **II. LA DENT ARTIFICIELLE**

La nouvelle version de la céramique pressée est une vitrocéramique à base de disilicate de lithium, qui grâce à sa résistance élevée, permet la réalisation de bridges antérieurs et postérieurs. Cette vitrocéramique contient un réseau très dense de cristaux de disilicate de lithium dont la part est supérieure à 60%. Comparée à la vitrocéramique à base de leucite, la résistance à la flexion et à la fracture est nettement plus élevée. Il faut noter aussi comme autre avantage la résistance chimique élevée de ce nouveau matériau.

**II.1. la vitrocéramique IPS Empress 2 à base de cristaux d'apatite :**

L'objectif était de créer une vitrocéramique à base de cristaux d'apatite aux propriétés optiques optimisées. L'apatite est également un composant de la dent naturelle et favorise la mise au point de la translucidité, de la luminosité et de la dispersion de la lumière. Grâce aux masses dentines, incisale, impulse et transparente IPS Empress 2, on peut réaliser des restaurations qui s'intègrent aisément dans l'environnement naturel [106].

CDT (100-400°C) [ $10^{-6}/K$ ]	10,2
CDT (100-500°C) [ $10^{-6}/K$ ]	10,5
Résistance à la flexion (3 points)	$350 \pm 50$ N/mm <sup>2</sup>
Dureté Vickers [MPa]	5800
Résistance chimique [ $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ]	$< 100$ $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
Température de pressée EP 600 [°C]	920

**Tableau 17:** Propriétés physiques du système IPS Empress 2 [106].

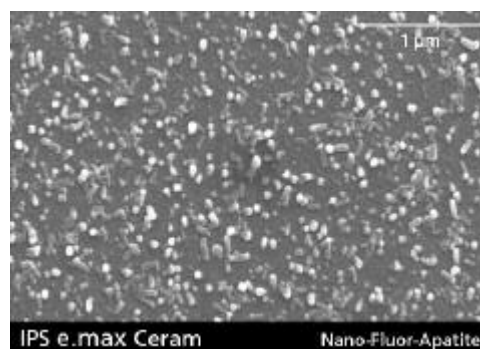
**II.2. la vitrocéramique IPS e.max à base de cristaux d'apatite :**

IPS e.max Ceram est une vitrocéramique "basse fusion" à base de nano-fluoro-apatite, qui permet de recouvrir et personnaliser des infrastructures conçues aussi bien selon la technique de pressée que par usinage.

Cette nouvelle génération de céramique contenant des cristaux de nano-fluoro-apatite présente une structure cristalline proche de celle de la dent, qui confère toute leur vitalité aux restaurations IPS e.max. Les caractéristiques optiques sont obtenues grâce aux cristaux de nano-fluoro-apatite de taille comprise entre 100 et 300 nm et de microcristaux de fluoro-apatite de 1–2  $\mu\text{m}$ . Les cristaux d'apatite sont présents dans les diverses masses IPS e.max Ceram en concentrations différentes. Ils permettent ainsi – selon la nature de la masse – d'obtenir un réglage précis du trio "translucidité, luminosité et opalescence" [106].



**Figure 14.** Microstructure des IPS e.max Ceram (image SEM): cristaux de fluorapatite dans différentes tailles [106].



**Figure 15.** Microstructure des IPS e.max Ceram (image SEM): cristaux de fluorapatite dans l'ordre du nanomètre [106].

### II.2.1 Composition

IPS e.max Ceram et les accessoires de mise en œuvre se composent essentiellement des éléments suivants [106] :

- Composants :  $\text{SiO}_2$
- Autres composants :  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{ZrO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , fluorures et pigments

### II.2.2. Comportement à la cuisson

#### a) Stabilité chromatique

IPS e.max Ceram est une céramique "basse fusion" à base de nano-fluoro-apatite. La nouvelle génération de matériaux qui contient ces cristaux, présente une structure cristalline proche de celle de la dent vivante et permet – selon la nature de la masse de stratification – un réglage précis du trio "translucidité, luminosité et opalescence". Cette combinaison reste stable, même en cas de cuissons multiples [106].

#### b) Temps de cuisson

Un autre avantage important par rapport aux céramiques de haute (>900°C) et moyenne (800–900°C) fusion est donné par les températures de cuisson basses. La procédure de cuisson efficace avec IPS e.max Ceram permet de terminer la restauration rapidement, sans trop de temps morts [106].

**II.2.3. Propriétés physiques de système IPS e.max Ceram**

CDT (100–400°C) [10 <sup>-6</sup> /K]	<b>9.5</b>
Résistance à la flexion (biaxiale) [MPa]*	<b>90</b>
Dureté Vickers [MPa]	<b>5400</b>
Solubilité chimique [µg/cm <sup>2</sup> ]*	<b>15</b>
Température de cuisson [°C]	<b>750</b>

**Tableau 18:** Propriétés physiques de système IPS e.max Ceram [106].

## **Chapitre IV**

### **MATERIAUX ET METHODES EXPERIMENTALES**

#### **I. MATERIAUX UTILISES**

- Un lingotin en vitrocéramique à base de di-silicate de lithium, système IPS e.max.
- Une poudre de vitrocéramique mélangée à un liquide de modelage, pressée sous une tonne dans un moule spécial pour avoir des échantillons de fluoroapatite sous forme de pastilles qui seront ensuite frittées.

Ces pastilles sont polies avec différents papiers abrasifs (120, 180, 220, 320, 500, 800) et finition (1000, 1200) et ensuite avec de l'alumine.

L'analyse de la composition chimique des éléments de système IPS e.max a été effectuée par la fluorescence de type Philips Analytical X-Ray B.V., Lelyweg1, 7602 EA Almelo.

De point de vue pratique, la e.max après pressée à base de di-silicate de lithium est le matériau qu'on utilise en bouche.

La e.max est très dure mais elle est très fragile.

La composition de lingotin de vitrocéramique IPS e.max avant pressée et après pressée à base de di-silicate de lithium, et IPS e.max à base fluoroapatite est la suivante :



Composition	e.max avant pressée	e.max après pressée	e.max fluoroapatite
<b>MgO</b>	1,145	1,108	/
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1,176	3,085	10,169
<b>SiO<sub>2</sub></b>	78,561	80,720	63,312
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	4,924	5,435	0,524
<b>K<sub>2</sub>O</b>	6,549	7,668	11,080
<b>ZnO</b>	1,926	0,677	0,722
<b>MoO<sub>3</sub></b>	2,019	/	/
<b>CeO<sub>2</sub></b>	3,699	0,799	/
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	/	0,507	1,275
<b>TiO<sub>2</sub></b>	/	/	1,684
<b>SrO</b>	/	/	1,494
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	/	/	6,967
<b>CaO</b>	/	/	2,618
<b>SO<sub>3</sub></b>	/	/	0,153

**Tableau 19:** compositions du système IPS e.mas à base de di-silicate de lithium et à base de fluoroapatite.

## II. TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES

### II.1. Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)

L'analyse calorimétrique différentielle (**DSC**) permet d'étudier les transitions physiques et chimiques mettant en jeu des effets thermiques dans un matériau. On assure une montée linéaire de la température de l'échantillon et de la référence, puis on ajuste la puissance de chauffe de l'échantillon à chaque instant, de sorte que la température de l'échantillon soit la même que celle de la référence, en compensant les effets exothermiques ou endothermiques. La compensation de la puissance calorifique est mesurée en fonction de la température  $dQ/dT = f(T)$ . La DSC est une méthode d'analyse en balayage de température, en chauffage comme au refroidissement. Elle peut être utilisée pour effectuer des mesures d'isothermes pour étudier les cinétiques des transitions. La mesure de  $dQ/dT$  en fonction du temps nous permet d'étudier l'énergie d'activation des transitions.

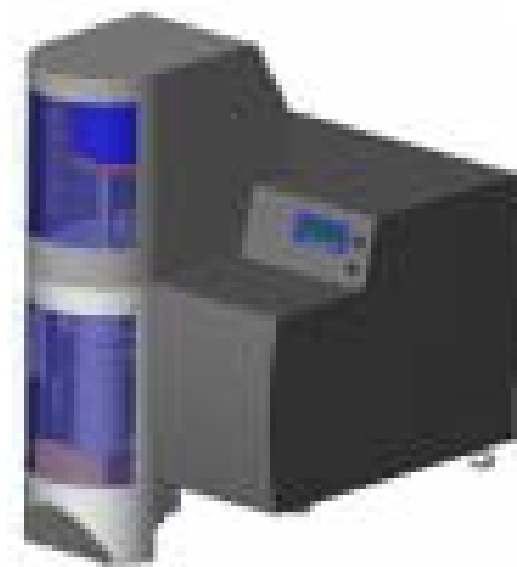
Sur un enregistrement en **DSC** on distingue deux genres de pics :

- Un pic exothermique (formation d'une phase) au-dessus de la ligne de base.
- Un pic endothermique (dissolution d'une phase) en-dessous de la ligne de base.

Le logiciel associé à l'appareillage nous fournit la température de chaque pic et le résultat du calcul de l'aire formée par le pic avec la ligne de base du thermogramme :

$$\Delta C_p = f(T), \text{ soit } \Delta H = \int C_p \cdot dT.$$

Dans notre étude on s'est servi d'un analyseur **Type SETSYS. EVO. 1500. SETARAM** équipé d'un processeur, d'une cellule de mesure et d'un traceur (Figure 16). Le cycle thermique appliqué consiste en un chauffage de la température ambiante (20-25°C) jusqu'à la température 800°C pour le système IPS e.max à base disilicate de lithium et fluoroapatite, suivi d'un maintien pendant (3 minute), puis un refroidissement jusqu'à la température ambiante. On a utilisé différentes vitesses de chauffage : 5°C/min, 10°C/min et 15°C/min.



**Figure 16.** DSC Type SETSYS. evo. 1500.

La variation d'énergie en fonction de TGA, DTA, DSC et TGA-DTA, TGA-DSC simultanées de l'ambiante à 1500°C LABSYS evo.

La plus large gamme en température proposée sur le marché (ambiante/ 2400°C) Modularité: les différents modules de mesure (ATD, DSC, ATG, TMA) sont interchangeables sur une même structure.

Performance des mesures: tous les modules répondent aux critères uniques de résolution, de précision et de sensibilité.

Le SETSYS Evolution est aujourd'hui la référence dans son domaine de mesure.

## **II.2. Diffraction des rayons X**

La diffraction des rayons X a été utilisée dans le but d'accéder à des informations, qualitatives et quantitatives sur les différentes phases formées. La structure cristalline ainsi que l'évaluation des paramètres de mailles des phases sont autant d'informations facilement accessibles par cette méthode. Si l'on considère un ensemble de plans réticulaires {hkl} équidistants de  $d$  (distance inter-réticulaire), il y a diffraction lorsque la loi de Bragg est respectée c'est à dire:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$$

Cette équation comporte deux paramètres expérimentaux qui sont  $\theta$  (l'angle d'incidence du faisceau X par rapport à la famille de plan (hkl)) et  $\lambda$  (longueur d'onde de la radiation utilisée). Pour réaliser les conditions de diffraction sur une famille de plans {hkl}, la longueur d'onde incidente a été fixée et la variable prise en compte est donc l'angle  $\theta$ .

La diffraction des rayons X (DRX) est la technique essentielle utilisée dans l'étude de la céramique dentaire.

Dans le cadre de ce travail nous avons utilisé un diffractomètre à poudre automatisé **Siemens D8 Advance** (Figure 17), pour déterminer la structure cristalline à partir des spectres de diffraction enregistrés avec une anticathode de cuivre ( $I = 20$  mA et  $V = 35$  KV). Le balayage a été fait pas par pas, entre 10 et 120°.

La source de rayon X est constituée d'un tube céramique scellé à anticathode de cuivre ( $\lambda = 1.5418$  Å) couplé à un monochromateur arrière en graphite afin de filtrer le raie  $K_{\beta}$  du cuivre et éventuellement la fluorescence de l'échantillon. Le montage utilisé permet d'obtenir des spectres par réflexion. Les fentes avant et arrière ont été fixées à 2 mm.



Figure 17. Le diffractomètre utilisé de type Siemens D8 Advance.

### II.3. Microdureté Vickers

Les essais de Microdureté Vickers consistent à étudier les longueurs des diagonales de l'empreinte laissée à la surface de l'échantillon après application d'une charge constante d'un pénétrateur en forme de pyramide droite à base carrée en diamant (Figure 18). Le temps de mise en charge est de 15 secondes, tout comme le temps de maintien de la charge. L'empreinte est d'autant plus grande que le matériau est mou.

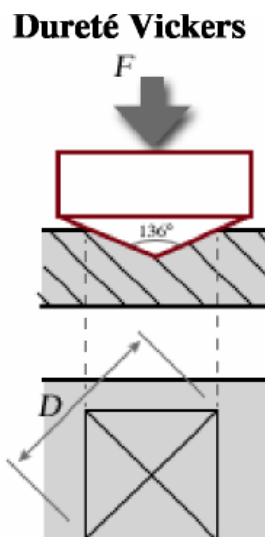
La dureté Vickers est donnée par la formule :

$$Hv = \frac{F}{S} \quad / \quad S = \frac{1}{2} \cdot \frac{d^2}{\sin^2 \frac{\alpha}{2}} \quad \text{Donc : } Hv = 1,8544 \frac{F}{d^2}$$

Avec F : charge d'essai en kilogramme force à  $\pm 1\%$ , S : la surface indentée en  $\text{mm}^2$ .

$$d = (d_1 + d_2) / 2 \quad (\text{en mm}).$$

Lors de chaque essai, avec une charge faible on a réalisé une moyenne de 10 mesures.



**Figure 18.** Essai de dureté Vicker. **Figure 19.** Le microduromètre utilisé de type ZW.

Le pénétrateur de type Vickers est utilisé pour les essais de dureté et les essais de microdureté. Les essais de dureté correspondent à des charges comprises entre 5 et 100 kilogrammes force et les essais de microdureté correspondent à des charges inférieures à 1000 g et relatent la dureté sur des domaines microscopiques.

Nous avons utilisé plusieurs charges (100g, 200g, 300g, 400g, 500g, 700g, 1kg, 2kg et 3 kg) force.

L'appareil utilisé de marque **ZWICK** (Figure 19) est équipé d'un microscope optique pour permettre de positionner l'empreinte sur la face désirée ; il est connecté à un ordinateur permettant l'acquisition automatique des valeurs de microdureté  $H_V$ .

Pour confirmer nos résultats, on a eu recours à un autre appareil plus sophistiqué et avec une précision plus élevée, de même marque **ZWICK (ZHU 2,5)** (Figure 20).



Figure 20. La machine du la microdureté ZWICK (ZHU 2,5).

#### II.4. Les essais de mesure de l'indice de réfraction

Deux méthodes expérimentales permettent de faire cette mesure de l'indice de réfraction.

➤ **Mesure optique :**

L'aide d'un Ellipsomètre, on peut accéder facilement ou directement à l'indice de réfraction  $n$ .

➤ **Mesure électrique :**

Cette dernière consiste en la mesure de la capacité du matériau  $C$ , la capacité peut renseigner sur l'indice de réfraction d'après la relation suivant :

$$C = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{S}{d} \quad / \quad \epsilon_r = n^2 \quad / \quad S = \pi r^2$$

$\epsilon_0$  : Permittivité de l'air.

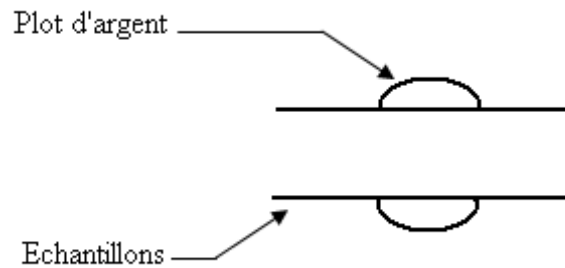
S : Surface du matériau.

d : Son épaisseur d'échantillon.

$\epsilon_r$  : Permittivité relative du matériau.

r : rayon de cycle plot d'argent

La mesure de la capacité se fait grâce d'un électromètre **Keithley 590 CV analyzer**.



**Figure 21.** Mesure de l'indice de réfraction

## **II.5. La spectroscopie Infrarouge**

Nous avons utilisé un Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR : Fourier Transformed InfraRed Spectroscopy) de type Thermonicolet (Figure 22). Il est piloté par un micro-ordinateur avec une gamme de travail de 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$ . Cette technique est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.



Figure 22. Spectromètre Infrarouge.

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. Le domaine infrarouge entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

## II.6. Les essais de corrosion

### II.6.1. Préparation des échantillons

Ces pastilles sont polies avec différents papiers abrasifs (120, 180, 220, 320, 500, 800, 100, 1200) puis une finition à l'aide de pate diamantée.

### II.6.2. Electrolyte

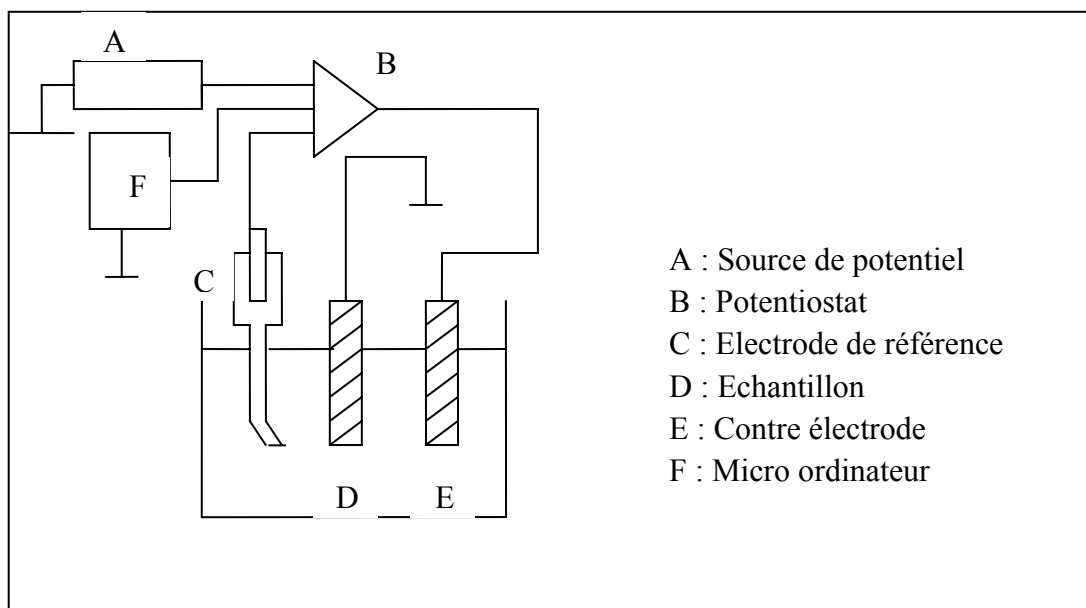
Nous avons choisi deux différents electrolyte qui sont des produits comestibles courants : la salive, un jus et du vinaigre commercial à base d'acide acétique.

### II.6.3. Mesures électrochimiques

Pour nos expériences, nous avons utilisé un montage classique à trois électrodes (l'échantillon, l'électrode de référence au calomel saturé ECS et une contre électrode de



platine). Le montage est relié à un potentiostat de type **EG&G model 283** contrôlé par un micro-ordinateur muni d'un logiciel de corrosion **M 352**.



**Figure 23.** Montage électrochimique.



**Figure 24.** Cellule électrochimique.



**Figure 25.** Potentiostat connecté à l'ordinateur.

## Chapitre V

### RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRETATIONS

#### I. Résultats de la diffraction des rayons X

L'analyse par DRX de l'échantillon de système IPS e.max avant pressée est indiquée sur la figure 26. Le dépouillement du spectre enregistré montre que la phase principale cristalline présente est celle du disilicate de lithium  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  dont les paramètres du réseau cristallin sont:  $a= 5,822 \text{ \AA}$ ,  $b= 14,60 \text{ \AA}$ ,  $c= 4,775 \text{ \AA}$ . Cependant, on note l'existence aussi d'une phase secondaire d'orthophosphate de lithium  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ . Ce résultat est en bon accord avec les travaux de W. Höland et al. [107].

Ce spectre montre aussi une grande différence entre les intensités du pic (111) et celle des autres.

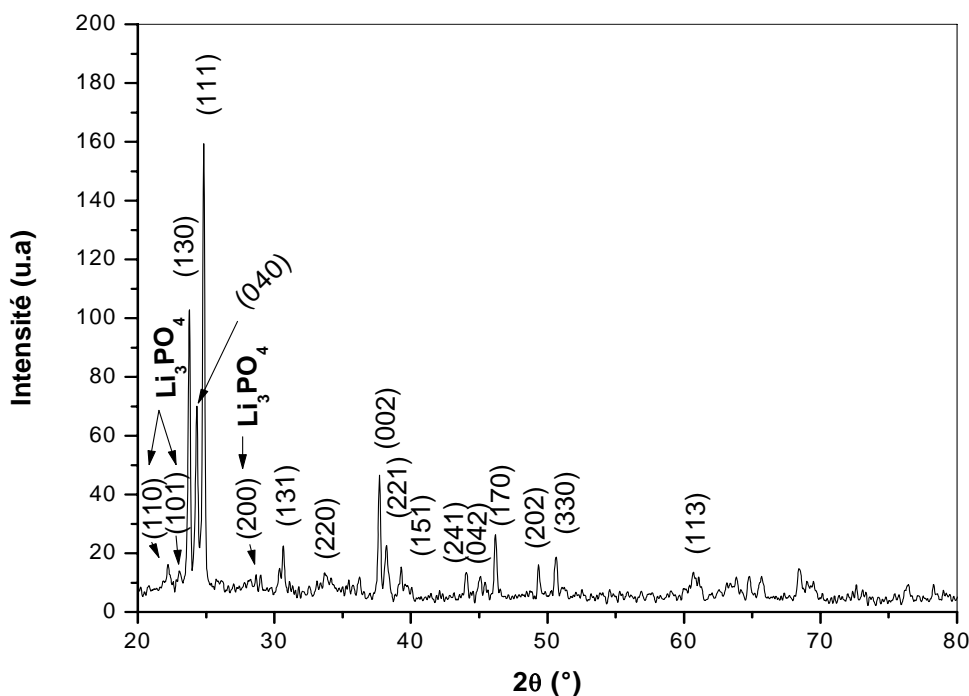
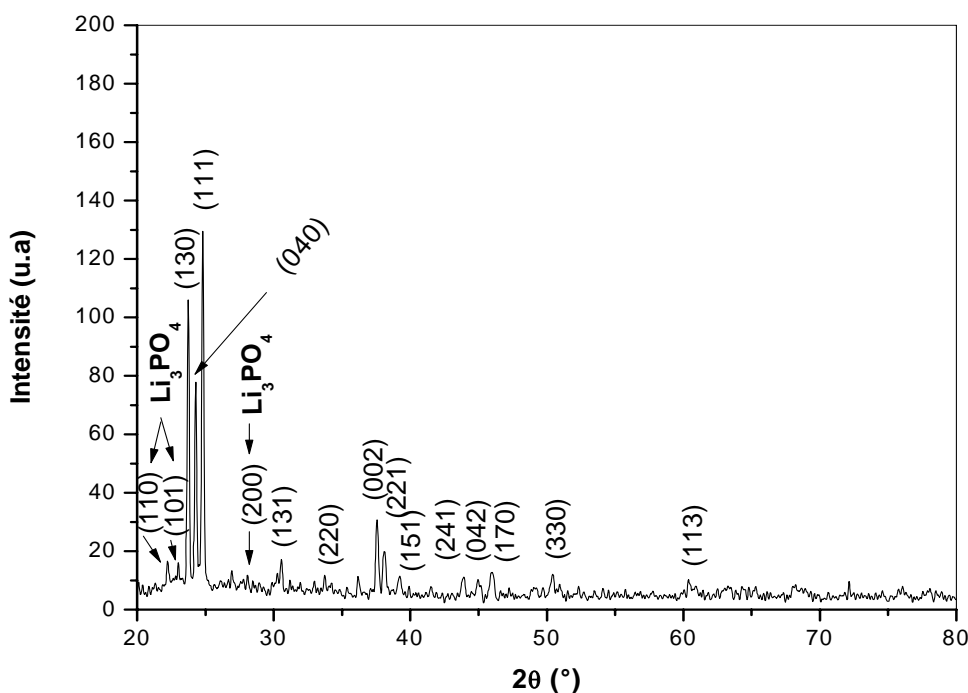


Figure 26. Spectres de DRX de l'échantillon du disilicate de lithium avant pressée.

Le spectre de DRX de l'échantillon IPS e.max de disilicate de lithium après pressée (figure 27), montre aussi bien que la phase principale qui cristallise dans cet échantillon est du disilicate de lithium  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  et que la phase secondaire est orthophosphate de lithium  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ .



**Figure 27.** Spectres de diffraction des RX de l'échantillon du disilicate de lithium après pressée.

On constate qu'après le traitement thermique de frittage de l'échantillon IPS e.max après pressée, l'intensité relative des pics se trouve diminuer par rapport à celle des pics de l'échantillon avant pressée. Ce résultat peut être expliqué par la croissance des particules de la phase dominante lors de la pressée de la céramique.

Le spectre de DRX de l'échantillon IPS e.max à base de fluoroapatite (figure 28), élucide bien une structure amorphe. Cependant, on note la présence d'un petit pic d'une phase qui n'est pas encore déterminée. Ce résultat est en bon accord avec les travaux de W. Höland et al. [108].

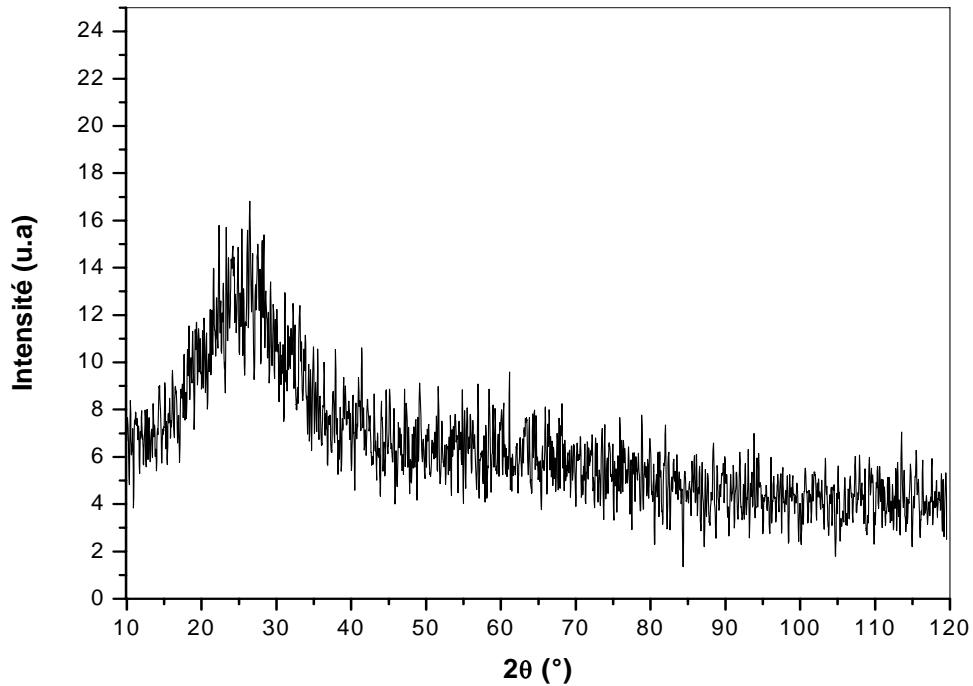


Figure 28. Spectre de diffraction des RX de l'échantillon IPS e.max à base de fluoroapatite.

L'analyse approfondie des spectres de disilicate de lithium avant et après pressée a permis de calculer la taille des cristaux de la phase dominante avant et après pressée. Les résultats obtenus sont exposés dans le tableau 20.

La taille des particules est calculée en utilisant la formule suivante :

$$d = \frac{k\lambda}{\omega \cos\theta}$$

$\theta$ : L'angle de Bragg.

$d$ : La taille de particule.

$\omega$ : La largeur à mi-hauteur.

Avec :  $K= 0.9$  et  $\lambda=1,54 \text{ \AA}$ .

On mentionne que la taille moyenne corrigée est calculée en tenant compte des intensités des pics.

	La taille des particules du système IPS e.max à base disilicate de lithium avant pressée (nm)	La taille des particules du système IPS e.max à base disilicate de lithium après pressée (nm)
(111)	58.09 ± 0.78	59.61 ± 0.69
(130)	53.69 ± 1.10	61.85 ± 0.90
(040)	37.54 ± 1.09	60.43 ± 1.23
Taille moyenne	49.77 ± 0.93	60.63 ± 0.94
Taille moyenne corrigée	52.42 ± 0.94	60.58 ± 0.89

**Tableau 20:** Taille moyenne des particules du système IPS e.max à base de disilicate de lithium avant et après pressée.

A partir de ces calculs, on peut dire que la taille moyenne des particules de disilicate de lithium après pressée est nettement supérieure à celle des particules de disilicate de lithium avant pressé. Cette augmentation est due à la croissance des particules de la phase dominante lors de la pressée de la céramique. Ce qui explique bien la diminution de l'intensité des pics des RX.

La pressée de l'échantillon à base de disilicate de lithium consiste à le chauffer sous une pression bien déterminée, c'est un traitement thermique sous contraintes extérieures. Le résultat est l'obtention d'un matériau plus dense et plus compact.

Si  $d_0$  et  $d$  désignent l'équidistance respectivement dans un état non contraint et dans l'état contraint, la déformation relative est :

$$\varepsilon = (d-d_0) / d_0 \approx \Delta d/d = - \Delta\theta/\text{tg } \theta$$

$\Delta\theta$ : étant le déplacement de la raie correspondante entre l'état non contraint et l'état contraint.

Le calcul des positions des pics (130), (040) et (111) de l'échantillon à base de disilicate de lithium avant pressée (figure 26) et leurs positions après pressée (figure 27), donne une valeur de - **0.41%** de la déformation relative  $\varepsilon$ .

Comme toutes les mesures utilisant la DRX, cette technique ne fait intervenir que la partie superficielle du matériau car la pénétration des rayons X dans le matériau est très faible. Cependant, le traitement du frittage permet de compacter l'échantillon donc diminuer son volume, c'est pourquoi on a une déformation relative négative.

## II. Résultats de l'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)

Sur les courbes de DSC au chauffage, les changements de phases se traduisent par absorption ou dégagement de chaleur, ce qui se manifeste par un pic exothermique (endothermique) au cours de la réaction.

Le cycle thermique appliqué consiste en un chauffage de la température ambiante jusqu'à la 800°C, suivi d'un maintien à cette température pendant 3min et d'un refroidissement jusqu'à la température ambiante avec différentes vitesses (de chauffage et de refroidissement) :  $V = 5, 10$  et  $15$  °C/min.

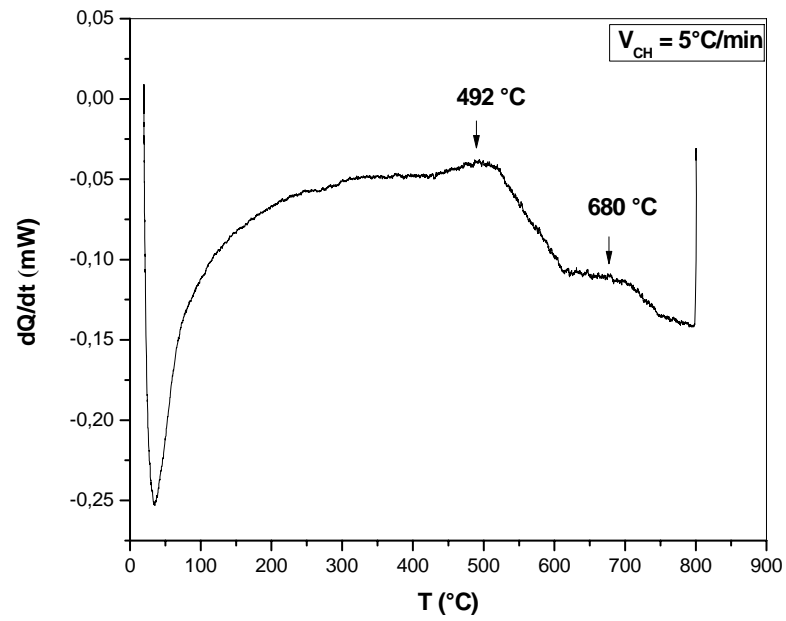
Les évolutions structurales des matériaux étudiés par analyse calorimétrique différentielle (DSC) montrent que la formation des particules des phases cristallines se manifeste par l'apparition des pics exothermiques.

Les segments de chauffage DSC enregistrés au cours du chauffage de 25 à 800 °C avec différents vitesses ( $V = 5, 10$  et  $15$  °C/min) des échantillons à base de disilicate de lithium après pressée du même système IPS e.max (Figures 29-31) présentent deux pics exothermiques dans les deux intervalles de température [420-560°C] et [610-800°C]. Ces pics sont liés respectivement à la formation des particules des phases cristallines de la phase secondaire qui est l'orthophosphate de lithium ( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ) et de la phase primaire qui est le disilicate de lithium ( $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  -  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ).

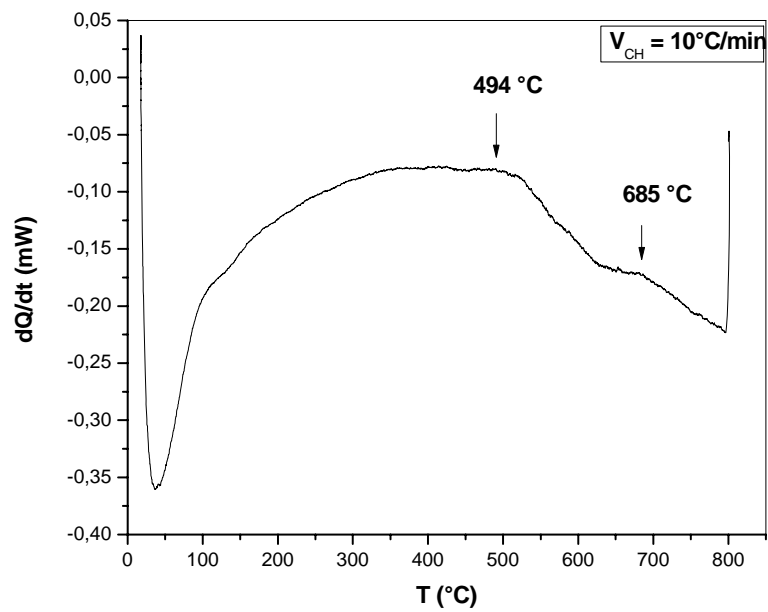
Avec :

- $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  est la phase métastable qui signifie la métadisilicate de lithium.
- $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  est la phase stable qui signifie la disilicate de lithium.

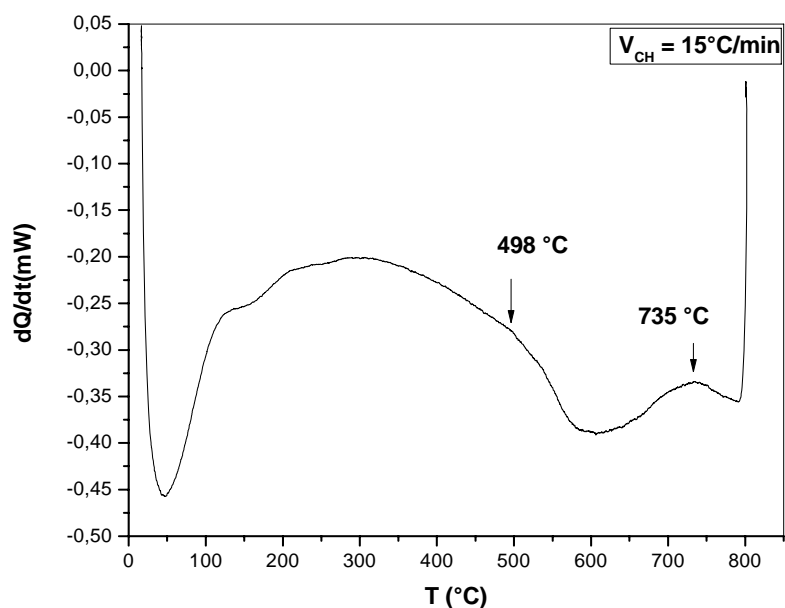
On remarque aussi que l'augmentation de la vitesse de chauffage conduit au décalage des pics exothermiques vers les hautes températures.



**Figure 29.** Courbe DSC du système IPS e.max à base de disilicate de lithium après pressée avec la vitesse  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ .



**Figure 30.** Courbe DSC du système IPS e.max à base de disilicate de lithium après pressée avec la vitesse  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .



**Figure 31.** Courbe DSC du système IPS e.max à base de disilicate de lithium après pressée avec la vitesse 15 °C/min.

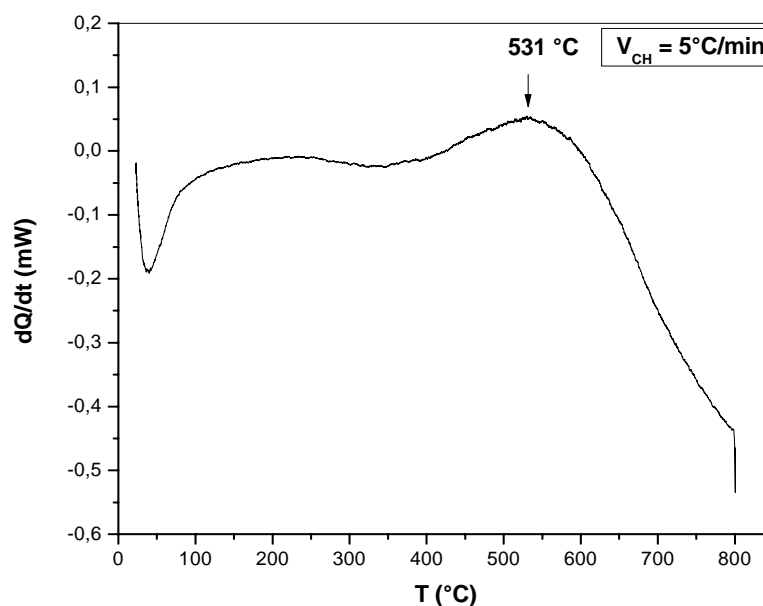
D'après W. Holand et al. [107], les pics observés sur les courbes DSC, dans les échantillons de disilicate de lithium après pressée, sont résumés dans le tableau suivant :

intervalles de température (°C)	Réaction à l'état solide
500-560	La formation des nanophases $\text{Li}_3\text{PO}_4$ et la germination des cristaux des phases $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ et $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$
530-590	La croissance des cristaux $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ et l'agglomération des nanophases de $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ sans la croissance des cristaux
590-780	La croissance rapide des cristaux $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ au maximum; pas de croissance de $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$
780-820	La décomposition des cristaux $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ , la croissance rapide des cristaux $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$

**Tableau 21:** La formation des phases de disilicate de lithium après pressée [107].



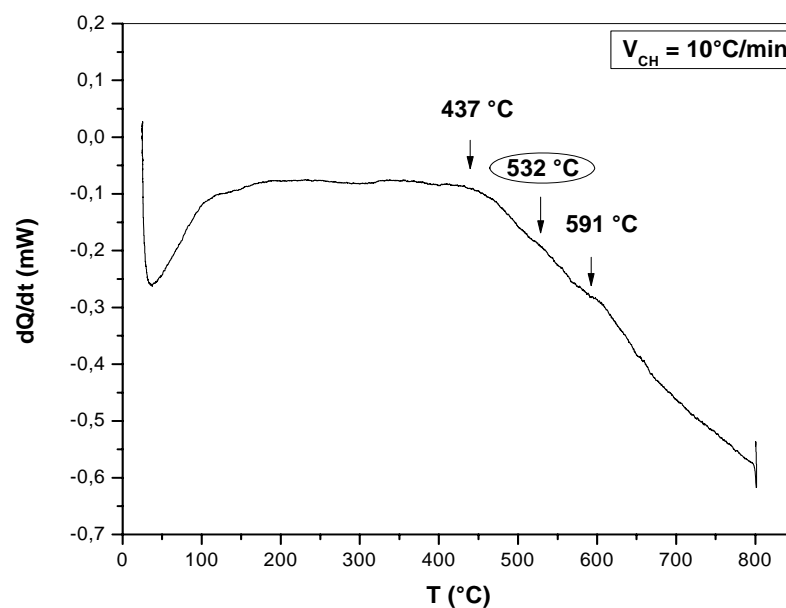
Le segment de chauffage DSC enregistré au cours du chauffage de 25 à 800 °C avec une vitesse de 5 °C/min d'un échantillon de fluoroapatite du système IPS e.max (Figure 32) présente un pic exothermique dans l'intervalle de température [400-800°C] avec un maximum situé vers 531°C. Ce pic est lié certainement à la formation d'une phase en cristal primaire de  $\text{NaCaPO}_4$  (de l'ordre de 40-500 nm), cette phase avec une autre phase inconnu (phase-X) peuvent être formées avant la formation de la fluoroapatite  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ , précipité comme troisième phase cristalline dans l'intervalle de température [700-900°C] [108].



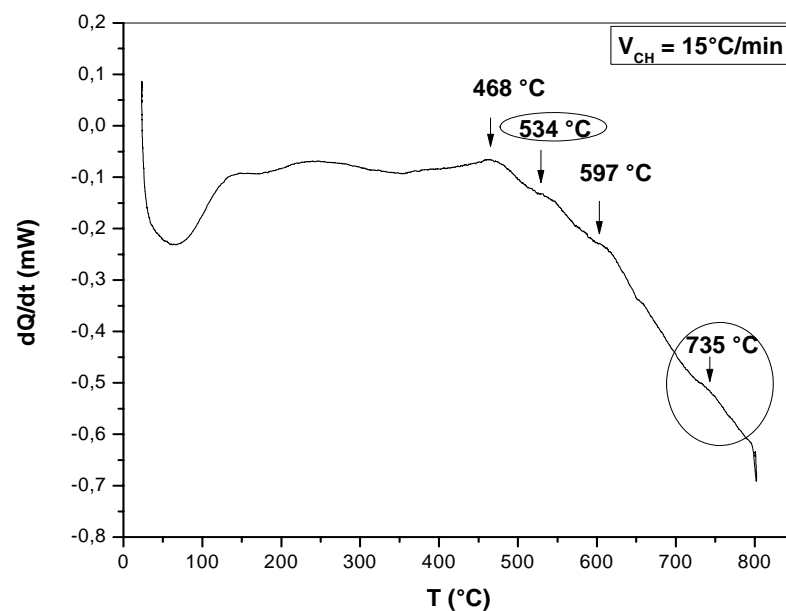
**Figure 32.** Courbe DSC du système IPS e.max à base de fluoroapatite avec la vitesse 5°C/min.

Les thermogrammes obtenus lors des essais en DSC des autres échantillons du même système IPS e.max à base de fluoroapatite, pour les vitesses de chauffage ( $V = 10$  et  $15$  °C/min) (Figures 33 et 34), présentent le même effet avec la présence de deux autres pics peuvent être due à la formation de la phase-X.

On remarque aussi que l'augmentation de la vitesse de chauffage conduit au décalage du pic exothermique vers les hautes températures.



**Figure 33.** Courbe DSC du système IPS e.max à base de fluoroapatite avec la vitesse  $10^{\circ}C/min$ .



**Figure 34.** Courbe DSC du système IPS e.max à base de fluoroapatite avec la vitesse  $15^{\circ}C/min$ .

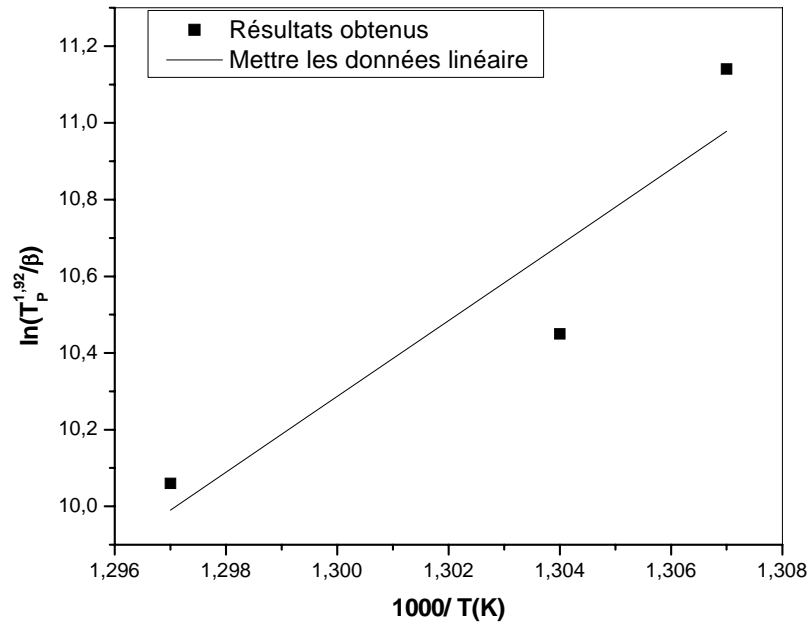
Le pic exothermique dans l'intervalle de température [700-800°C], avec un maximum situé vers 735°C (fig. 34), peut être lié début de germination des cristaux et à la formation de la phase de fluoroapatite  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  [108].

### **III. Paramètres cinétiques : Détermination de l'énergie d'activation**

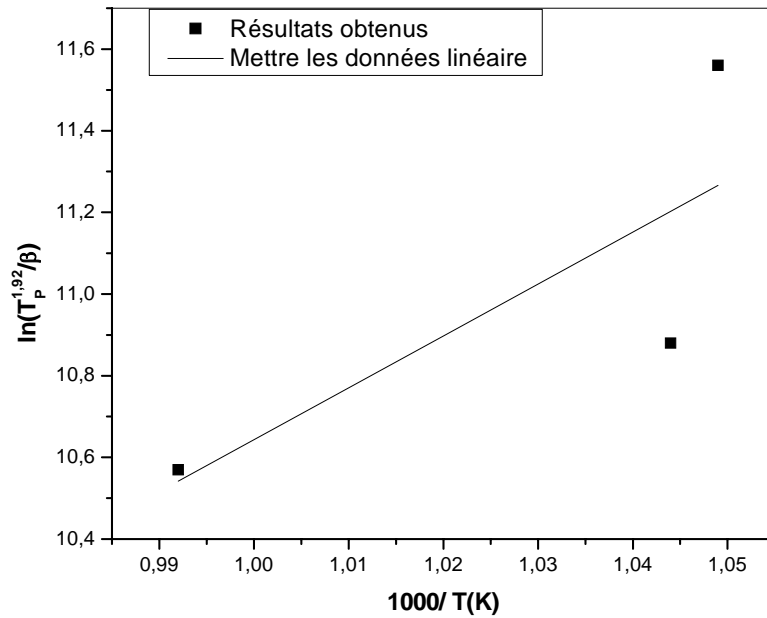
La détermination des paramètres cinétiques et principalement de l'énergie d'activation, s'appuie sur différentes méthodes. Parmi ces modèles, la méthode de Starink, qui donne l'énergie d'activation d'un système à partir de l'évolution de la température du maximum des pics ( $T_p$ ) en fonction de la vitesse  $\beta$  à l'aide de la relation suivante :

$$\ln \frac{\beta}{T_p^{1.92}} = -1.0008 \frac{E_a}{RT_p} + C_1 \quad (\text{équation de Starink}) [109].$$

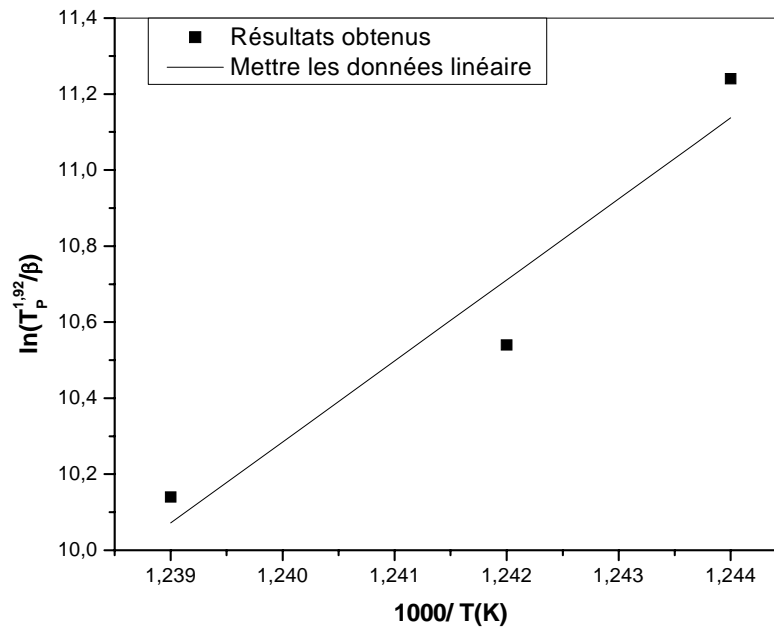
L'énergie d'activation  $E_a$  est obtenue à partir de la pente de la droite  $Y$  en fonction de  $(1000 / T_p)$  où  $C_1$  est toujours constante. La droite a été tracée à l'aide du logiciel Origin (Figures 35, 36 et 37).



**Figure 35.** Droite selon l'équation de Starink d'un échantillon du système IPS e.max à base de disilicate de lithium après pressée des nanophases de  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ .



**Figure 36.** Droite selon l'équation de Starink d'un échantillon du système IPS e.max à base de disilicate de lithium après pressée ( $\text{Li}_2\text{SiO}_3 - \text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ).



**Figure 37.** Droite selon l'équation de Starink d'un échantillon du système IPS e.max à base de fluoroapatite.

Les calculs de l'énergie d'activation pour les trois phases étudiées du système IPS e.max à base de disilicate de lithium après pressée et à base de fluoroapatite sont présentés dans le tableau 22 :

	Disilicate de lithium (Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	Disilicate de lithium (Li <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> - Li <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	Fluoroapatite (NaCaPO <sub>4</sub> )
Energie d'activation (KJ/mol)	<b>820 ± 333</b>	<b>106 ± 81</b>	<b>1770 ± 492</b>

**Tableau 22:** Valeurs moyennes de l'énergie d'activation pour les deux matériaux du système IPS e.max.

#### IV. Résultats de la spectrométrie Infra Rouge à Transformateur de Fourier

Le rayonnement infrarouge (IR) fut découvert en 1800 par Frédéric Wilhelm Hershel. Ces radiations localisées au-delà des longueurs d'onde dans le rouge, sont situées entre la région du spectre visible et des ondes hertziennes. Le domaine infrarouge s'étend de 0,8  $\mu\text{m}$  à 1000  $\mu\text{m}$ . Il est arbitrairement divisé en 3 catégories, le proche infrarouge (0,8 à 2,5  $\mu\text{m}$  soit 12500-4000  $\text{cm}^{-1}$ ), le moyen infrarouge (2,5 à 25  $\mu\text{m}$  soit 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ) et le lointain infrarouge (25 à 1000  $\mu\text{m}$  soit 400-10  $\text{cm}^{-1}$ ), (figure 38).

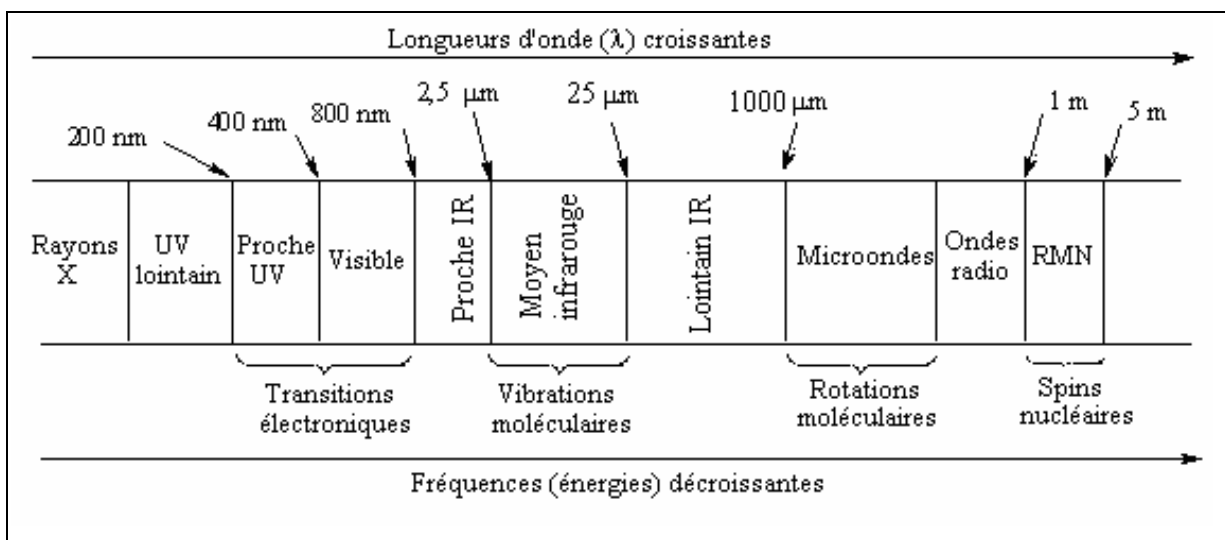
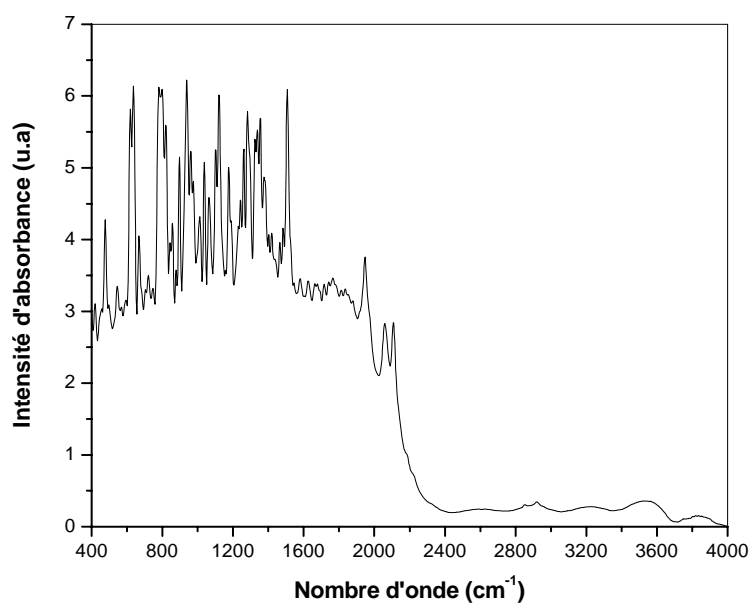


Figure 38. Domaines de l'IR dans le spectre électromagnétique.

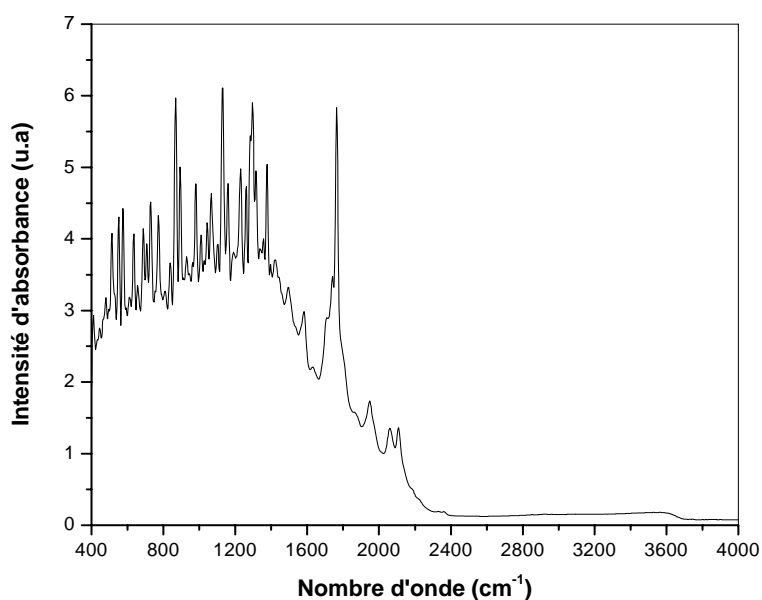
Nous avons utilisé la spectrométrie Infra Rouge à Transformateur de Fourier (FTIR) afin de mieux connaître les liaisons en surface de nos échantillons.

Le spectre obtenu est présenté dans la figure 39.



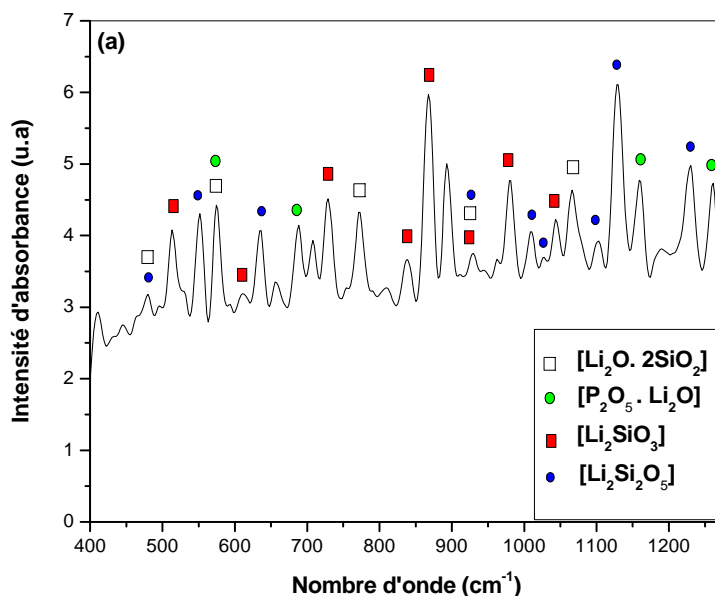
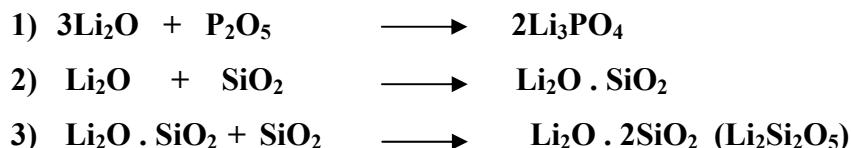
**Figure 39.** Spectres FTIR de l'échantillon du disilicate de lithium après pressée.

Le même échantillon a été séché pendant 15 min à 100 °C pour diminuer les bandes de OH, le spectre obtenu est présenté dans la figure 40.



**Figure 40.** Spectres FTIR de l'échantillon du disilicate de lithium après pressée après séchage.

Les bandes de l'infra rouge obtenues dans le système IPS e.max à base de disilicate de lithium sont similaires à celles qui sont déjà définies [110, 111]. Elles montrent l'existence des différentes compositions apparaissant pendant la formation des phases principales. Les trois réactions sont données ci-dessous [112] :



**Figure 41.** Spectres FTIR de l'échantillon du disilicate de lithium après pressée après séchage [400-1275] cm<sup>-1</sup>.

Chaque bande dans l'intervalle [400-1275] est reliée à un type de liaison citée dans les deux tableaux ci-dessous (23 et 24). Les bandes de nombre d'onde supérieure à 1275 cm<sup>-1</sup> peut être lié à la liaison OH et/ou à d'autres composées secondaires en plus de la phase dominante du disilicate de lithium.



<b>Disilicate de lithium Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>		<b>Métilicate de lithium Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub></b>	
Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Mode de vibration	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Mode de vibration
<b>470</b>	δ OSiO	<b>518</b>	Si-O déformation
<b>548</b>	δ OSiO	<b>604</b>	ν <sub>x</sub> SiOSi
<b>635</b>	ν <sub>x</sub> SiOSi	<b>734</b>	ν <sub>x</sub> SiOSi
<b>936</b>	ν <sub>x</sub> SiOSi et ν SiO <sup>-</sup>	<b>835</b>	
<b>1015</b>		<b>846</b>	ν <sub>x</sub> SiOSi ν <sub>ax</sub> <sup>-</sup> OSiO <sup>-</sup> ν <sub>ax</sub> <sup>-</sup> OSiO <sup>-</sup>
<b>1022</b>	ν <sub>x</sub> SiOSi et ν SiO <sup>-</sup>	<b>932</b>	
<b>1101</b>		<b>973</b>	
<b>1108</b>	ν <sub>x</sub> SiOSi et ν SiO <sup>-</sup>	<b>1054</b>	
<b>1212</b>	ν <sub>x</sub> SiOSi et ν SiO <sup>-</sup>		

**Tableau 23:** Caractéristiques des modes de vibration dans le disilicate de lithium [110].

<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> . Li<sub>2</sub>O</b>		<b>Li<sub>2</sub>O . 2SiO<sub>2</sub></b>	
Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Mode de vibration	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Mode de vibration
<b>474</b>	??????	<b>591</b>	Vibrations de recouvrement impliquant l'oxygène et (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )
<b>583</b>	Si-O-Si Elongation et/ou flexion	<b>695</b>	P-O-P Elongation symétrique
<b>773</b>	Si-O-Si Elongation	<b>1173</b>	O-P-O Elongation symétrique
<b>947</b>	Si-O <sup>-</sup> Elongation	<b>1257</b>	P=O Elongation symétrique
<b>1081</b>	Si-O <sup>-</sup> Elongation		

**Tableau 24:** Caractéristiques des modes de vibration dans le disilicate de lithium [110, 111].

Il a été rapporté que la substitution de différents ions dans la structure de l'apatite réduit la symétrie et donne par conséquent lieu à un certain nombre de nouvelles bandes d'absorption dans les spectres IR [113].

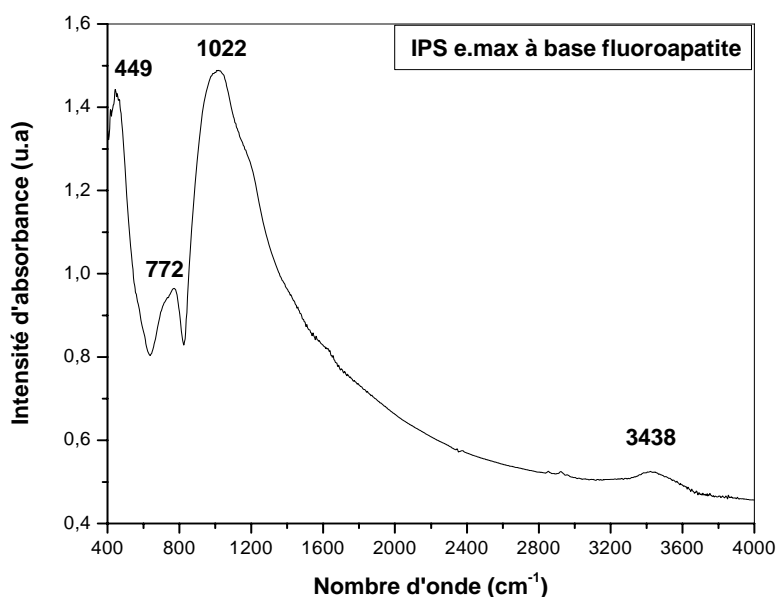
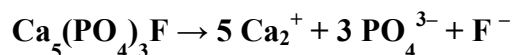


Figure 42. Spectres FTIR de l'échantillon du système IPS e.max à base de fluoroapatite.

Suivant la formule chimique de la fluoroapatite ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_3\text{F}_2$ ) on peut écrire :



Le groupement de phosphate est le plus important car il est pratiquement le seul ion polyatomique dans la fluoroapatite.

Les modes de vibration du groupement phosphate sont les bandes IR les plus en vue de la fluoroapatite [113]. La distance de liaison covalente P-O est d'environ 1.54 Å dans le modèle idéal [114], et le changement dans la longueur de la liaison peut affecter les spectres de vibration de la fluoroapatite, en particulier pour les bandes de vibration du groupement phosphate.

	La fréquence de vibration ( $\text{cm}^{-1}$ )	Mode de vibration
$\text{PO}_4$	449	Vibration de valence ( $\nu_2$ )
$\text{PO}_4$	772	Vibration de valence ( $\nu_4$ )
$\text{PO}_4$	1020	Vibration de valence ( $\nu_3$ )
OH	3438	Elongation de OH ( $\nu_1$ )

Tableau 25: Caractéristiques des modes de vibration dans la fluoroapatite [115, 116].

**V. Résultats des mesures de l'indice de réfraction**

La dent naturelle montre deux tissus très différents par leur composition : la dentine organo-minérale à structure hétérogène et l'émail minéralisé, à structure homogène.

La fabrication de la céramique s'apparente aux dents naturelles grâce à leurs microstructures qui permettent au faisceau lumineux de suivre le même trajet au sein de la reconstruction prothétique. Depuis l'apparition de la vitrocéramique utilisant le système IPS e.max, il est possible actuellement de reproduire le schéma du trajet lumineux de la dent naturelle grâce à l'élaboration de l'infrastructure minérale formée de disilicate de lithium. Cette dernière reproduit la couche dentine et le fluoroapatite génère la couche de l'émail.

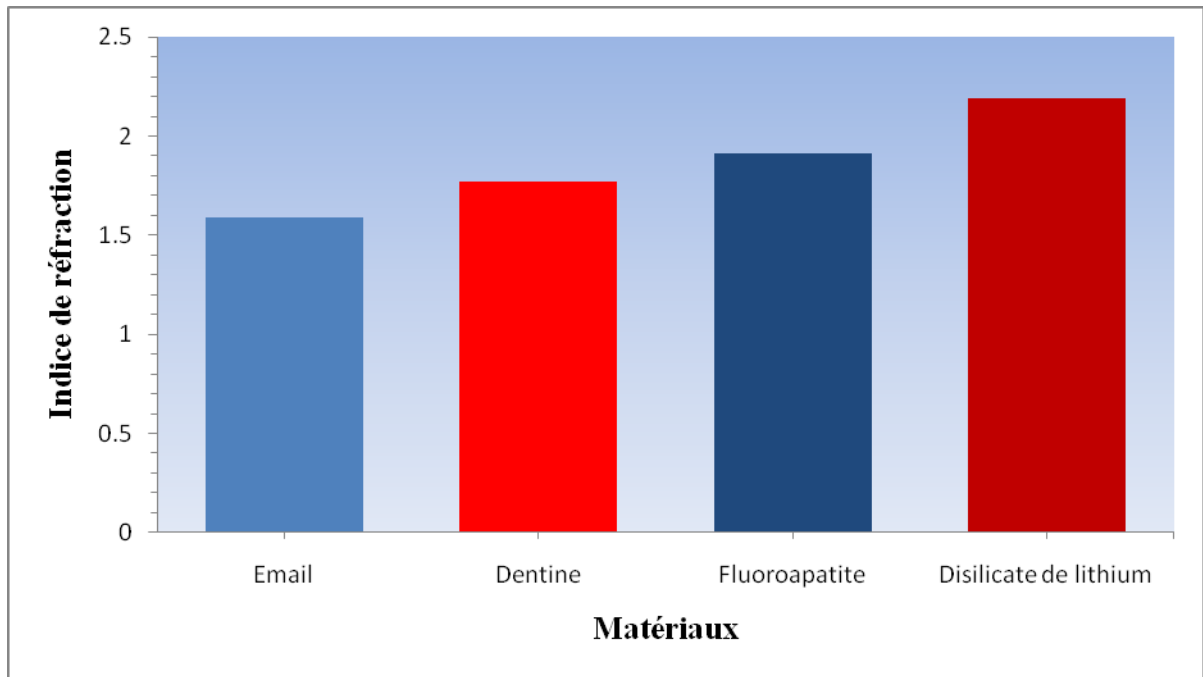
Le trajet du faisceau lumineux dans la dent naturelle : lorsqu'un faisceau lumineux entre en contact avec la surface de la dent, une partie de la lumière est réfléchiée par cette surface et la quantité résiduelle est réfractée et absorbée.

La première épaisseur rencontrée, de nature homogène et translucide (Email), laisse passer la lumière avec un très peu de diffusion. Lorsque la lumière entre en contact avec la bicouche composée de l'email et de la dentine, il y'a une partie qui est réfléchiée vers la surface et une autre partie qui est réfractée et absorbée par la dentine. Cette dernière a un pouvoir de diffusion très important grâce à sa structure hétérogène plus translucide.

Les résultats de mesure des indices de réfraction de la dent naturelle (Email et dentine) et les deux matériaux cités précédemment sont présentés dans le (tableau 26) et la (figure 43).

	<b>e.max fluoroapatite</b>	<b>e.max après pressée</b>	<b>Dentine</b>	<b>Email</b>
<b>C (PF)</b>	10,3	10,4	11	10,6
<b>d (mm)</b>	1,2	1,7	1,8	1,9
<b>2r (mm)</b>	2,2	2,3	3	3,4
<b>n</b>	1,91	2,19	1,77	1,59

**Tableau 26:** Valeurs de l'indice de réfraction dans la dent naturelle et de la céramique dentaire du système IPS e.max.



**Figure 43.** Les indices de réfraction de système IPS e.max à base de disilicate de lithium et à base de fluoroapatite et la dent naturelle (Email et Dentine).

**\* La vitrocéramique dentaire de système IPS e.max :**

La vitrocéramique dentaire de système IPS e.max présente les mêmes particularités que celles de la dent naturelle. Une fois que la lumière atteint la surface fluoroapatite, on a une réflexion partielle du faisceau lumineux avec réfraction et absorption dans la fluoroapatite, matériau homogène et translucide, la lumière passe avec un peu de diffusion. Au contact de l'interface fluoroapatite et disilicate de lithium, on a une nouvelle réflexion partielle avec réfraction et absorption par le disilicate de lithium. Une diffusion importante de la lumière est obtenue grâce à la différence des indices de réfraction des deux matériaux (indice de la fluoroapatite est **1,91** et celui du disilicate de lithium est de **2,19**).

Les dents naturelles semblent avoir un indice de réfraction plus faible. Ceci peut être dû soit à la différence dans les compositions des matériaux, soit à leur compacité.

L'indice de réfraction le plus élevé correspond à la structure la plus compacte, la plus dense et par conséquent la plus translucide.

Les dents artificielles sont plus denses et compactes que les dents naturelles (l'indice le plus élevé correspond au matériau le plus dense).

**\* dent naturelle :**

L'email est plus perméable à la lumière que la dentine. L'indice de réfraction de l'email est moins élevé que celui de la dentine (figure 43). Il en résulte que la dentine est plus réfringente que l'email : les rayons réfractés par la dentine sont plus proches de la normale et la vitesse de la lumière est plus faible.

La réflexion totale est obtenue sur les céramiques dentaires en prothèse fixée si l'angle d'incidence du rayon est supérieur à l'angle critique – sur le bord incisif d'une couronne en céramique sur une dent antérieure, il ne faut pas reproduire exactement l'angulation des bords incisifs des dents collatérales mais le réduire de 5°, car l'angle critique de l'email est de 37° et celui de la céramique est de 32°.

**\* Email – Fluoroapatite :**

L'indice de réfraction de l'email est plus faible que celui de la fluoroapatite (figure 44), donc la fluoroapatite est plus compacte et plus dense. Elle réfléchit plus de la lumière et la vitesse de la lumière qui la traverse est plus faible. Le milieu de la fluoroapatite est plus réfringent et l'angle limite de réfraction est plus faible.

Email est plus perméable à la lumière que le matériau du système IPS e.max à base de fluoroapatite, donc elle est moins lumineuse.

**\* Dentine – Disilicate de Lithium :**

D'après la figure 45, l'indice de réfraction de dentine est plus faible que celui du système IPS e.max à base de disilicate de lithium, c'est-à-dire que cette dernière est plus dense, plus compacte, plus lumineuse, réfléchit plus et à faible absorption.

Dentine est plus perméable à la lumière que système IPS e.max à base de disilicate de lithium

La translucidité des matériaux du système IPS e.max permet à la lumière de les traverser pour illuminer l'environnement tissulaire périphérique ce qui donne un rôle esthétique positif.

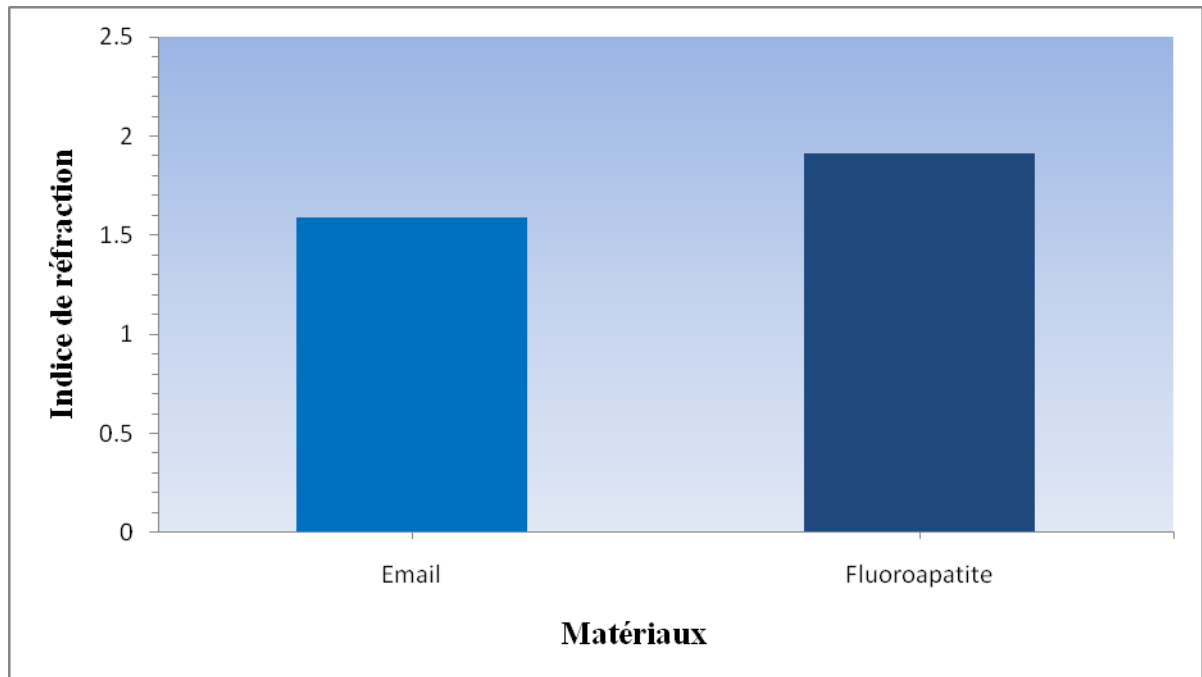


Figure 44. L'indice de réfraction de système IPS e.max à base de fluoroapatite et la dent naturelle (Email).

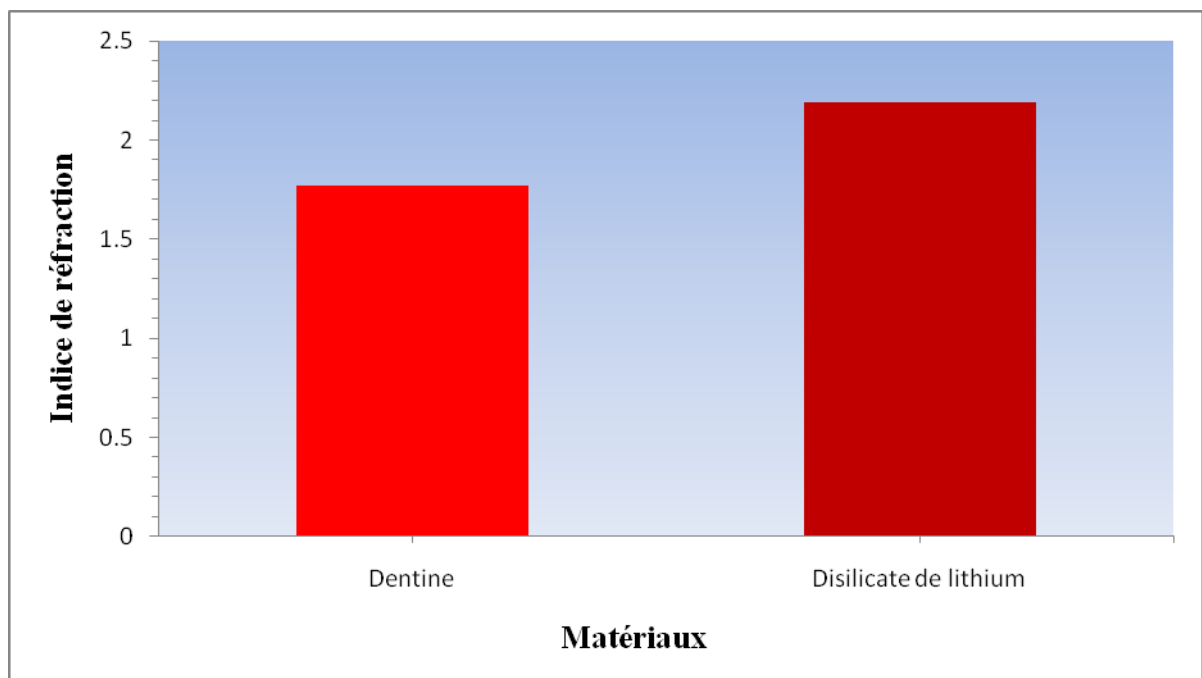


Figure 45. L'indice de réfraction de système IPS e.max à base de disilicate de lithium et la dent naturelle (Dentine).

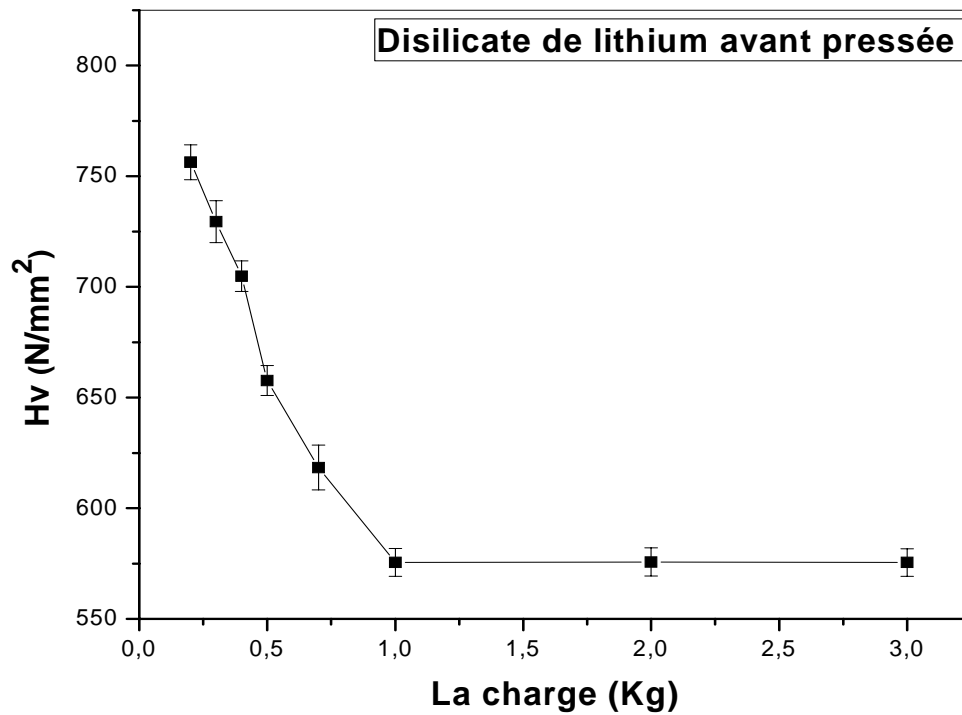
## **VI. Résultats de mesure de la microdureté**

Ces grandeurs appartiennent aussi au domaine des propriétés mécaniques des matériaux. La dureté est ainsi une propriété de la surface, liée à l'émail dans le cas d'une dent naturelle. Chaque type de dureté diffère en fonction de l'outil utilisé pour la caractériser et s'exprime en  $\text{kg}\cdot\text{mm}^{-2}$  ou en MPa.

L'essai de **dureté de Vickers** (ou l'essai de dureté d'une pyramide de diamant de 136 degrés) est une méthode de micro-indentation. L'objet produit une indentation carrée dont les diagonales sont mesurées. La dureté de Vickers est calculée en divisant la charge appliquée par la superficie de l'indentation. (Exprimée en  $\text{kg}\cdot\text{mm}^{-2}$ ).

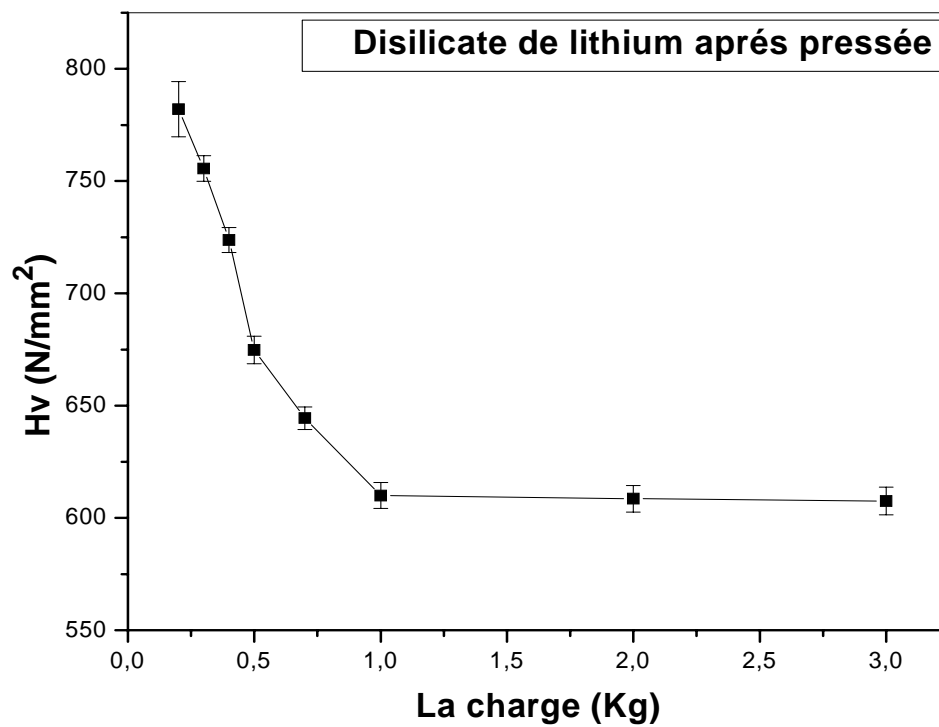
La variation de la microdureté de l'échantillon de la vitrocéramique du système IPS e.max à base de disilicate de lithium avant pressée, en fonction des charges, est représentée dans la (figure 46). Une variation similaire de cette propriété est observée dans les cas de e.max à base de disilicate de lithium après pressée (figure 47) et à base de fluoroapatite (figure 48).

On constate que les valeurs de la microdureté diminuent de façon régulière quand la charge augmente et ceci pour chaque courbe. A partir d'une certaine charge les valeurs de la microdureté tendent à devenir constantes.

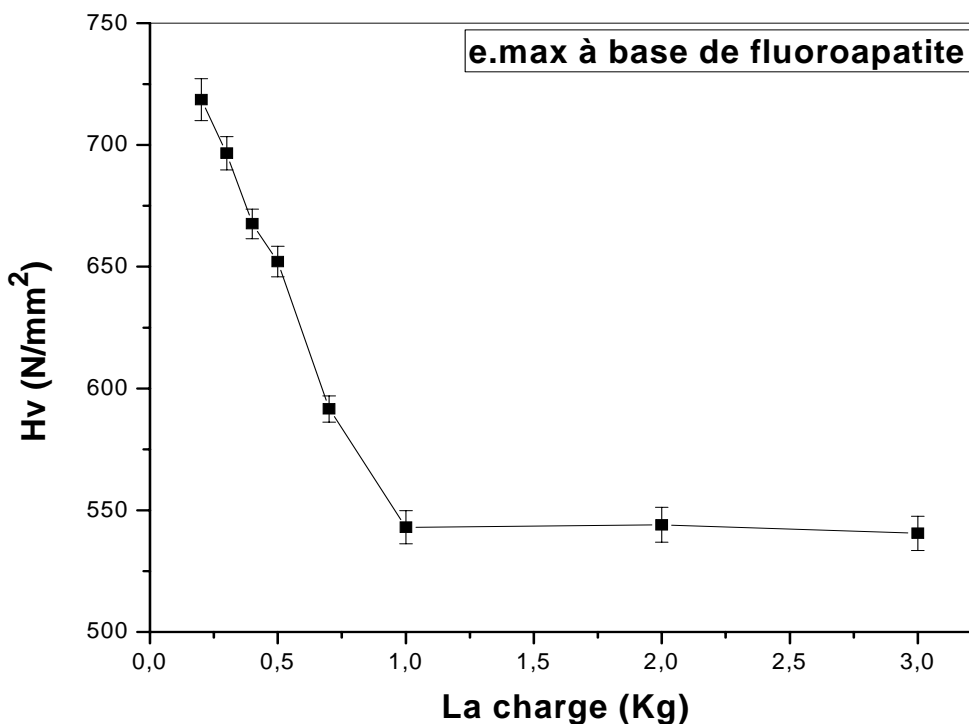


**Figure 46.** Variation de la microdureté du système IPS e.max à base de disilicate de lithium avant pressée.





**Figure 47.** Variation de la microdureté du système IPS e.max à base de disilicate de lithium après pressée.



**Figure 48.** Variation de la microdureté du système IPS e.max à base de fluoroapatite.

Pour la charge 0.2 Kg, la dureté Hv vaut est 756.3 N/mm<sup>2</sup> pour e.max à base de disilicate de lithium avant pressée, mais elle est de 782.1 N/mm<sup>2</sup> après pressée. Cette propriété prend la valeur de 718.6 N/mm<sup>2</sup> pour l'échantillon à base de fluoroapatite. Par contre elle décroît quand la charge passe de 0.2 Kg à 0.7 Kg, pour se stabiliser à la valeur de 544 N/mm<sup>2</sup> pour une charge 1.0 Kg et plus (figure 48), valeur inférieure aussi obtenue pour la même charge pour les deux échantillons à base de disilicate de lithium avant pressée (Hv = 575.5 N/mm<sup>2</sup>) et après pressée (Hv = 610 N/mm<sup>2</sup>).

Les mesures de la microdureté des échantillons étudiés montrent que la valeur de dureté élevée quand les charges utilisées au cours des essais sont petites, ceci est du à l'augmentation de l'énergie potentielle des surfaces écrouies ou déformées des échantillons avant subi le polissage mécanique qui fait augmenter la dureté de cette surface, par contre, si les charges appliquées augmentent, la valeur de la microdureté devient plus petite que celle des surfaces écrouies ou déformées du fait le pénétrateur ou diamant atteint les couches en dessous de la surface (figure 49).

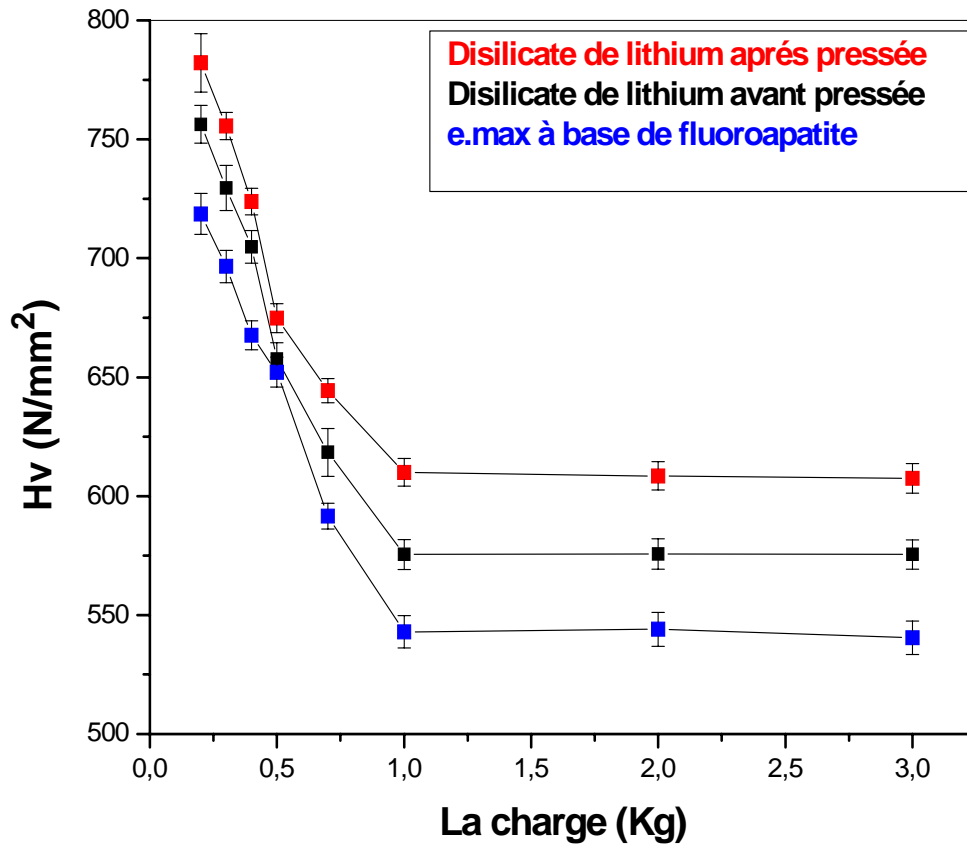


Figure 49. Variation de la microdureté des matériaux du système IPS e.max

Si l'on compare la dureté de l'émail naturelle avec les différents matériaux céramiques comme par exemple les couronnes utilisées, on observe une dureté plus élevée des céramiques dentaires. Cette dureté associée à leur structure hétérogène favorisant un aspect rugueux de leur de surface. En effet, un matériau plus abrasif donne des résultats qui sont souvent observés cliniquement et se traduisent, entre autres, par des facettes dentaires sur les dents naturelles ou passage de la fonction masticatrice [117].

## VII. Résultats de L'essais de la corrosion

La corrosion est l'ensemble des processus de dégradation des matériaux ou cours du temps sous l'effet des actions physiques, chimiques, électrochimiques ou biochimiques de l'environnement liquide ou gazeux qui les entourent.

Cette dégradation peut entraîner une destruction totale des matériaux totale, mais le plus souvent, elle provoque une modification des propriétés d'emploi et rend ainsi impropre à l'usage les objets et structures réalisés avec ces matériaux.

### VII.1. Corrosion électrochimique

C'est bien le cas général de la corrosion en milieu humide. En immersion comme dans l'atmosphère qui n'est jamais totalement sèche, et également dans les sols. Ce milieu humide conducteur de l'électricité se comporte en véritable électrolyte. On sait que le phénomène de corrosion est décrit à partir de deux réactions électrochimiques complémentaires : l'une, anodique qui correspond à la réaction de corrosion du métal avec débit d'électrons qui sont consommés par des espèces chimiques oxydantes donnant la réaction cathodique (de réduction), selon le schéma :



Or, ces espèces oxydantes sont constitutives de l'environnement. On comprend alors le rôle important du milieu. Pour un matériau donné, un milieu sera plus agressif qu'un autre, selon son aptitude plus ou moins grande à donner la réaction précédente : le phénomène de corrosion traduit le comportement d'un couple **matériau-milieu**, comportement qui dépend de l'interface entre le matériau et le milieu, donc de l'état de surface du matériau.

Dans notre étude on a utilisé la salive et le vinaigre comme milieux agressifs.

**La salive :** nous avons utilisé la salive proposée par BRUGIRARD et légèrement modifiée dans le cadre de la normalisation A. F. N. O. R.

Éléments	Quantités (g/l)
<b>Na Cl</b>	<b>0,7</b>
<b>K Cl</b>	<b>1,2</b>
<b>Na<sub>2</sub> HPO<sub>4</sub></b>	<b>0,2</b>
<b>KH<sub>2</sub> PO<sub>4</sub></b>	<b>0,2</b>
<b>Na HCO<sub>3</sub></b>	<b>1,5</b>
<b>KSCN</b>	<b>0,33</b>
<b>Urée</b>	<b>1,3</b>

**Tableau 27:** La composition de la salive [12].

La dilution de l'eau permutée est faite juste avant emploi, l'urée se dégradant rapidement dans le temps. Le Ph est stabilisé à 6,7 par adjonction de l'acide lactique.

La salive sera maintenue à 36° (température moyenne de la salive humaine). Cette salive est préparée et changée avant chaque manipulation [12].

Les essais potentio-dynamiques de la corrosion électrochimique dans différents milieux (la salive et le vinaigre), ne donne aucun résultat à cause de la propriété diélectrique des matériaux étudiés (le disilicate de lithium avant et après pressée et la fluoroapatite) du système IPS e.max.

## **VII.2. La perd de masse**

On a réalisé un test d'immersion (la méthode de la masse perdue) de nos échantillons des différents matériaux du système IPS e.max (le disilicate de lithium avant et après pressée et la fluoroapatite) dans trois milieux fréquemment utilisés dans le milieu buccal à savoir : l'eau, le vinaigre et le jus artificiel (N° GAOUS).

Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Son principe repose sur la mesure de la perte de poids  $\Delta m$  subie par un échantillon de surface  $S$ , pendant le temps  $t$  d'immersion dans une solution corrosive. Le taux de corrosion est donné par la relation suivante [118]:

$$s_{corr} = \frac{\Delta m}{s.t} \text{ mg/cm}^2\text{j}$$

$$\Delta m = m_1 - m_2$$

Où:

$s_{corr}$  : taux de corrosion ( $\text{mg/cm}^2\text{j}$ ).

$m_1$  : masse initiale de l'échantillon avant l'immersion (mg).

$m_2$  : masse finale de l'éprouvette après l'immersion en (mg).

S : surface de l'éprouvette immergée dans le milieu corrosif ( $\text{cm}^2$ ).

t : temps d'immersion.

On a préparé des échantillons sous forme cylindrique avec différents rayons (R), puis on les a mis dans les trois milieux de corrosion pour une durée d'immersion variée entre 4 et 20 jours. Ces essais ont été réalisés dans une étuve à une température proche de 37 °C (température du corps humain).

			0	4	8	12	16	20
			jours	jours	jours	jours	jours	jours
Milieux	Matériaux IPS e.max	R (cm)	$m_0$ (mg)	$m_1$ (mg)	$m_2$ (mg)	$m_3$ (mg)	$m_4$ (mg)	$m_5$ (mg)
Eau	Avant pressée	0.635	2537.2	2537.9	2538.1	2538.2	2538.2	2538.2
	Après pressée	0.660	1776.3	1775.8	1775.8	1775.7	1775.4	1775.0
	Fluoroapatite	0.565	604.1	604.1	604.1	604.0	603.9	603.7
Vinaigre	Après pressée	0.650	1534.0	1533.4	1533.3	1533.3	1533.1	1532.6
	Fluoroapatite	0.545	313.5	313.4	313.1	312.9	312.9	312.8
N'GAOUS	Après pressée	0.650	1293.2	1292.6	1292.4	1292.1	1292.0	1291.5
	Fluoroapatite	0.550	332.4	332.3	332.2	332.2	332.0	331.8

**Tableau 28:** Variation de la masse des matériaux du système IPS e.max au cours du temps

On remarque que la masse de l'échantillon de disilicate de lithium avant pressée du système IPS e.max augmente au cours du temps, cela signifie qu'il y a une absorption d'une quantité d'eau. Cette absorption va influencer négativement sur les propriétés mécaniques de ce matériau, ce que justifie la non utilisation du disilicate de lithium avant pressée.

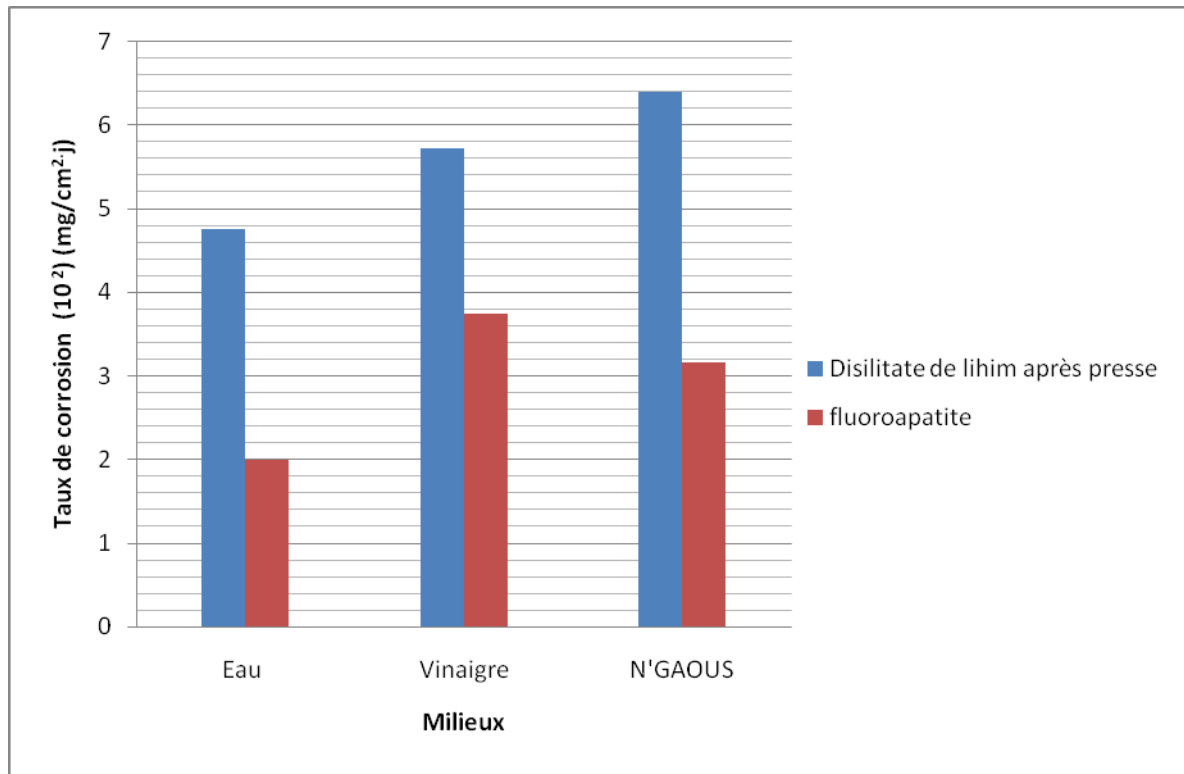
		[0 – 4] jours	[4 – 8] jours	[8 – 12] jours	[12 – 16] jours	[16 – 20] jours
Milieux	Matériaux IPS e.max (mg/cm <sup>2</sup> j)	$\varepsilon_{corr1} \cdot 10^2$ (mg/cm <sup>2</sup> j)	$\varepsilon_{corr2} \cdot 10^2$ (mg/cm <sup>2</sup> j)	$\varepsilon_{corr3} \cdot 10^2$ (mg/cm <sup>2</sup> j)	$\varepsilon_{corr4} \cdot 10^2$ (mg/cm <sup>2</sup> j)	$\varepsilon_{corr5} \cdot 10^2$ (mg/cm <sup>2</sup> j)
Eau	Après pressée	9.14	0.00	1.8	5.48	7.31
	Fluoroapatite	0.00	0.00	2.49	2.49	4.99
Vinaigre	Après pressée	11.3	1.88	0.00	3.77	9.42
	Fluoroapatite	2.68	8.04	5.36	0.00	2.68
N'GAOUS	Après pressée	11.3	3.77	5.65	1.88	9.42
	Fluoroapatite	2.63	2.63	0.00	5.26	5.26

**Tableau 29:** Taux de corrosion ( $\varepsilon_{corr}$ ) des matériaux du système IPS e.max dans différents milieux.

Milieux	Matériaux IPS e.max	$\varepsilon_{corr}$ (moyenne) $\cdot 10^2$ (mg/cm <sup>2</sup> j)
Eau	Après pressée	4.75
	Fluoroapatite	1.99
Vinaigre	Après pressée	5.27
	Fluoroapatite	3.75
N'GAOUS	Après pressée	6.40
	Fluoroapatite	3.16

**Tableau 29:** Taux de corrosion ( $\varepsilon_{corr}$ ) moyennes des matériaux du système IPS e.max dans différents milieux.

Ces résultats des taux de corrosion montrent que la perd de masse, dans différents milieux agressifs, est plus importante dans le matériau à base de disilicate de lithium. La fluoroapatite préserve plus sa masse ce que justifie son utilisation comme superstructure de la dent artificielle (figure 50).



**Figure 50.** Taux de corrosion ( $\epsilon_{corr}$ ) moyenne des matériaux du système IPS e.max dans différents milieux.



## CONCLUSION GENERALE

Cette étude avait pour objectif de caractériser les matériaux du système IPS e.max par différentes techniques expérimentales complémentaires qui permettent d'obtenir des résultats cohérents, la synthèse des résultats les plus importants fait apparaître les conclusions suivantes :

- Les spectres de diffraction des RX des échantillons IPS e.max de disilicate de lithium avant et après pressée, montrent bien que la phase principale qui cristallise dans ces échantillons est le disilicate de lithium  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  et que la phase secondaire est de l'orthophosphate de lithium  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , ces spectres permettent aussi de calculer la taille des grains de la phase principale et montrent qu'elle est à l'échelle nanométrique. Le spectre de diffraction des RX de l'échantillon IPS e.max à base de fluoroapatite, montre bien une structure amorphe. Cependant, on note comme même la présence d'un petit pic correspondant à une phase qu'on a essayé d'identifier par une autre technique expérimentale.
- Les segments de chauffage DSC enregistrés au cours du chauffage de 25 à 800 °C avec différentes vitesses ( $V=5, 10$  et  $15^\circ\text{C}/\text{min}$ ) des échantillons à base de disilicate de lithium après pressée du même système IPS e.max présentent deux pics exothermiques dans les deux intervalles de températures [420-560°C] et [610-800°C]. Ces pics sont liés respectivement à la formation des particules des phases cristallines de la phase secondaire de l'orthophosphate de lithium ( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ) et du disilicate de lithium ( $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  -  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ). Pour le segment de chauffage de la fluoroapatite du même système avec une vitesse de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , on remarque la présence d'un pic exothermique dans l'intervalle de température [400-800°C] avec un maximum situé vers  $531^\circ\text{C}$ . Ce pic est lié à la formation d'une phase cristalline primaire de  $\text{NaCaPO}_4$ . Cette phase avec la phase-X (phase inconnue) peuvent être formée avant la formation de la fluoroapatite  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ , précipitée comme troisième phase cristalline dans l'intervalle de température [700-900°C]. Les deux autres segments de chauffage aux vitesses de chauffage ( $V=10$  et  $15^\circ\text{C}/\text{min}$ ) de la fluoroapatite présentent les mêmes effets cités précédemment.
- Les calculs de l'énergie d'activation des trois phases présentes du système IPS e.max à base de disilicate de lithium après pressée et à base fluoroapatite donnent des valeurs

## *CONCLUSION GENERALE*

---

complètement différentes qui sont dues aux quantités d'énergies nécessaires pour la formation de ces phases et à la stabilité de chaque phase.

- Les bandes de l'infra rouge obtenues dans le système IPS e.max à base de disilicate de lithium sont similaires à celles qui sont déjà définies, elles montrent l'existence des différentes compositions apparaissant pendant la formation des phases principales ; **Li<sub>2</sub>O**, **Li<sub>2</sub>O**, **SiO<sub>2</sub>**, **Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>** et **Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**, et pour la fluoroapatite (**Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F<sub>2</sub>**). Les modes de vibration du groupement phosphate **PO<sub>4</sub>** sont les bandes IR les plus en vue.

- Les valeurs de l'indice de réfraction montrent que les dents artificielles élaborées à partir de disilicate de lithium et de fluoroapatite, sont plus denses et compactes que les dents naturelles (email, dentine). La translucidité des matériaux du système IPS e.max permet à la lumière de les traverser pour illuminer l'environnement tissulaire périphérique ce qui donne un rôle esthétique positif.

- Les valeurs de la microdureté diminuent quand la charge augmente et stabilisent à partir de 1Kg et plus. La valeur de la microdureté devient plus petite que celle des surfaces écrouies ou déformées du fait que le pénétrateur en diamant atteint les couches en dessous de la surface. Ces valeurs sont supérieures dans le cas de l'échantillon de disilicate de lithium après pressée que celles des échantillons du disilicate de lithium avant pressée et de la fluoroapatite. Cette différence résulte du traitement thermique de frittage effectué.

- Les essais potentiodynamiques de la corrosion électrochimique dans différents milieux (la salive et le vinaigre), ne donnent aucun résultat à cause de la propriété diélectrique des matériaux étudiés (le disilicate de lithium avant et après pressée et la fluoroapatite) du système IPS e.max.

- Il y a une absorption d'une quantité d'eau par l'échantillon de disilicate de lithium avant pressée, cette absorption va influencer négativement les propriétés mécaniques de ce matériau, ce que justifie la non utilisation du disilicate de lithium avant pressée. D'autre part les taux de corrosion montrent que la perte de masse, dans différents milieux agressifs, est plus importante dans le matériau à base de disilicate de lithium après pressée que dans le matériau de fluoroapatite et donc ce dernier préserve plus sa masse ce que justifie son utilisation comme superstructure de la dent artificielle.

**REFERENCES**

- [01]- G. Poulet, Thèse de Doctorat, Lyon (2003).
- [02]- D. Charlac'h, Y. Hemery, «Etude prospective sur les nanomatériaux», DIGITIP Synthèse, France (2004).
- [03]- P. M. Ajayan, L. S. Schadler, P. V. Braun, «Nanocomposite Science and Technology», Wiley-VCH, (2003).
- [04]- [http: //](http://) Les Nanomatériaux, «Effet sur la santé de l'homme et sur l'environnement», AFSSET, France (2006).
- [05]- M. Silver, G. Klein, M.C. Howard, J. Prost, Dent, Vol.6 (5), 695, (1956).
- [06]- J. Jacques Guyonnet, J. Champion, G. Gregoire, B. Grosogeat, P. Millet, F. Moya, P. Rocher, «Les alliages dentaires», Association Dentaire Française, Paris (2004).
- [07]- A. Herzi, mémoire de Magister, «Etude des propriétés physiques et mécaniques de la vitrocéramique dentaire utilisant le système IPS Empress 2», Université Mentouri-Constantine (2010).
- [08]- S. Civjan, E. F. Huguet, Dvidevi, Cosner. J. Dnet. Res., I.A.D.R, 52, abstract 73, (1975).
- [09]- J. Tucillo, U.S.Department of Health, Education and Welfare, M. D. Bethesda, Valega Editor (1970).
- [10]- D. F. Taylor, «Les matériaux dentaires», Ed. Préfontaine inc., 271, (1982).
- [11]- A. A. Caputo, J. Matyas, J. Biom. Dent, Vol. 2(4), 243, (1986).
- [12]- A. Kara Ali, Thèse de doctorat, « Etude et caractérisation de la liaison céramique-métal sur des alliages base Co-Cr (+W) », Constantine (2005).
- [13]- J. J. Guyonnet, J. champion, G. Gregoire, B. Grosogeat, P. Millet, F. Moya, P. Rocher, « Les alliages dentaires », Association Dentaire Française, chapitre (6) 47-51, Paris (2004).
- [14]- O. L. Bezzon, H. Pedraszzi, O. Zaniquelli, D. Silva TB, « Effect of casting technique on surface roughness and consequent mass loss after polishing of NiCr and CoCr base metal alloys: A comparative study with titanium », J Prosthet Dent, 92 (3), 7- 274, (2004).
- [15]- O. L. Bezzon, R. F. Ribeiro, J. M. Rollo, «Crosara, Castability and resistance of ceramometal bonding in Ni-Cr and Ni-Cr-Be alloys», J Prosthet Dent, 85 (3), 299-304, (2001).

## REFERENCES

---

- [16]- J. M. Meye, M. Degrange : « Alliages nickel-chrome et alliages cobalt-chrome pour la prothèse dentaire », Encyclopédie Medico- chirurgicale 23065T10, Paris 12 (1992).
- [17] J. M. Drapier, J. L. de Brouwer et D. Coutsouradis, *Revue de Cobalt*, 27-59 (1965).
- [18]- D. Communal J. Exbrayat, Thèse de Troisième Cycle, Lyon (1973).
- [19]- J. Exbrayat, thèse de Troisième Cycle, Lyon (1987).
- [20]- R. R. Boyer, *Materials Science and Engineering*, Vol .213, 1-2, p. 103, (1996).
- [21]- B. Gelas, M. Armand, L. Seraphin, R. Tricot, « Titane et alliages de titane », *Techniques de l'Ingénieur*, M 557, (1976).
- [22]- L. Seraphin, mémoires scientifiques, « Réponse des alliages de titane aux traitements thermiques », *Rev. Métallurgique*, 62, n°4, p. 291, (1965).
- [23]- B. Champin, B. Gelas, « Traitements thermiques des alliages de titane ». *Techniques de l'Ingénieur*, M1335, (1984).
- [24]- W. G. Bürgers, *Metall wirtschaf*t, 13, p. 785, (1934).
- [25]- R. Tricot, *Matériaux et Techniques*, 1-2, p. 47, (1988).
- [26]- J. C. Williams, B.S. Hickman et D.H. Leslie, *Metall. Trans.* 2, p. 477, (1971).
- [27]- S. Ankem, S.R. Seagle et R.R. Boyer, « Beta Titanium Alloys in the 80's », *AIMS*, Warrendale, PA, p. 107, (1984).
- [28]- B. Champin, *Traitement Thermique*, 163, p. 19, Mars (1982).
- [29]- D. Eylon, « Beta titanium alloys », Ed. De la revue de *Métallurgie*, p. 75, Paris (1994).
- [30]- Y. Murakami, « Phase transformation and heat treatment », 4th International Conference on Titanium, p. 154, (1980).
- [31]- P. K. A. Z. Hed, *Proc. IV Intern. Cong.*, Amsterdam, 196, (1969).
- [32]- D. Cheng, V. L. Tellkamp, C. J. Lavernia, E. J. Lavernia, *Ann. Biomed. Eng.*, 29 (9), 803, (2001).
- [33]- R. Charnay, Thèse de Doctorat, Ecole Centrale de Lyon, N° 94 -52, Lyon (1994).
- [34]- k. Przybylski, A. Wojtowicz, *Bull. Pol. Acad. Sci. Chem.*, 33 (3-4), 169, (1985).
- [35]- J. R. Markert, K. R. Lawless, *J. Dent. Res.*, 59 (B), Abs. N° 35-897, (1980).
- [36]- J. N. Mc Lean, I. R. Sced, *Trans. J. Br. Ceram. Soc.*, 5-229, (1973).
- [37]- [http : // fr.wikipedia.org/wiki/Céramique](http://fr.wikipedia.org/wiki/Céramique), (2010).
- [38]- J. M. Poujade, C. Zerbib, D. Serre: «Céramiques dentaires». *J EMC. Dentisterie*, 1, 101-117, (2004).
- [39]- [http : // www.sgm.univ-savoie.fr/cours/ver-cer.pdf](http://www.sgm.univ-savoie.fr/cours/ver-cer.pdf), (2010).
- [40]- M. Azar, Thèse de doctorat, « Mise en forme et frittage des poudres de céramique nanostucturées: cas d'une alumine de transition », *Docinsa, insa-Lyon* (2009).

## REFERENCES

---

- [41]- Y. Ledemi, Thèse de Doctorat, « Verres et vitrocéramiques à base de chalcogénures dopés par des ions de terres rares pour la luminescence dans le visible », l'Université de Rennes 1(France), 24 octobre (2008).
- [42]- M. Réaumur, Mém. Acad. R. Sci., 370, (1739).
- [43]- S. D. Stookey, Nucleation Technol., Press of Massachusetts Inst. Technol. and John and Wiley & Sons, New York (1957).
- [44]- S. D. Stookey, Ind. Eng. Chem. 51-805, (1959).
- [45]- A. K. Varshneya, « Fundamentals of Inorganic Glasses », Academic Press, London (1994).
- [46]- C. Bernard. Thèse de doctorat, Université d'Angers (2000).
- [47]- M. El Jouad, Thèse de Doctorat, « Modélisation et Spectroscopie des Vitrocéramiques Fluorées dopés par des Ions de Terres Rares pour Applications en Amplification dans l'Infrarouge », Université d'Angers, Angers, France (2010).
- [48] M. Mortier, A. Monteville and G. Patriarche, « Devitrification of fluorozirconate glasses: from nucleation to spinodal decomposition », Journal of Non-Crystalline Solids 284-85, (2001).
- [49]- M. Mortier, A. Monteville, G. Patriarche, G. Maze and F. Auzel, « New progresses in transparent rare-earth doped glass-ceramics », Optical Materials 16-255, (2001).
- [50]- D. R. Uhlmann and A. G. Kolbeck, Phys. Chem. Glasses 17-146, (1976).
- [51]- D. Chen, Y. Wang, Y. Yu, E. Ma and L. Zhou, Journal of Solid State Chemistry 179-532, (2006).
- [52]- S. J. L. Ribeiro, C. C. Araujo, L. A. Bueno, R. R. Goncalves and Y. Messaddeq, Journal of Non-Crystalline Solids 348-180, (2004).
- [53]- S. Fujihara, S. Koji and T. Kimura, J. Mater. Chem. 14-1331, (2004).
- [54]- [http : // INSPEC](http://INSPEC), Base de données.
- [55]- G. H. Beall and L.R. Pinckney, « Nanophase Glass-Ceramics », Journal of the American Ceramic Society, 82-5, (1999).
- [56]- J. Zarzycki, Les verres et l'état vitreux, Ed. Masson, Paris (1982).
- [57]- Z. Strnad, « Glass -Ceramic Materials », Publishers of Technical Literature, Prague, (1986).
- [58]- P. Loiseau, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris (2001).
- [59]- G. H. Beall and D. A. Duke, « Transparent glass-ceramics », Journal of Materials Science 4-340, (1969).
- [60]- C. F. Rapp and J. Chrysochoos, Journal of Materials Science 7-1090, (1972).

## **REFERENCES**

---

- [61]- Y. Wang and J. Ohwaki, *Applied Physics Letters* 63-3268, (1993).
- [62]- M. J. Dejneka, *Journal of Non-Crystalline Solids* 239-149, (1998).
- [63]- F. Auzel, D. Pecile and D. Morin, « Rare Earth Doped Vitroceramics: New. Efficient, Blue and Green Emitting Materials for Infrared Up-Conversion », *Journal of the Electrochemical Society* 122-101, (1975).
- [64]- K. Shioya, T. Komatsu, H. G. Kim, R. Sato and K. Matusita, *Journal of Non-Crystalline Solids* 189-16, (1995).
- [65]- H. G. Kim, T. Komatsu, K. Shioya, K. Matusita, K. Tanaka and K. Hirao, *Journal of Non-Crystalline Solids* 208-303, (1996).
- [66]- Y. Yamamoto, T. Hashimoto, H. Nasu, T. Hashimoto and K. Kamiya, *Journal of Materials Research* 17-3110, (2002).
- [67]- G. S. Murugan, T. Suzuki, Y. Ohishi, Y. Takahashi, Y. Benino, T. Fujiwara and T. Komatsu, *Applied Physics Letters* 85-3405, (2004).
- [68] Y. Takahashi, K. Kitamura, Y. Benino, T. Fujiwara, T. Komatsu, *Applied Physics Letters* 86-091110, (2005).
- [69]- W. Holand, G. Beall, « *Glass-ceramic Technology* », The American Ceramic Society, Westerville (2002).
- [70]- L. Calver, « Nouveaux verres et vitrocéramiques transparents dans l'infrarouge pour l'imagerie thermique », l'université de Rennes 1, France, 18 Septembre (2006).
- [71]- G. H. Beall, W. Holand, « *Glass-ceramic technology* », Westerville, OH, American Ceramic Society, (2002).
- [72]- G. H. Beall, « *Glass-ceramics* », *Advances in Ceramics*, Vol. 18, 157-173, (1986).
- [73]- Stookey, S. D, *Ind. Eng. Chem.*, 45 [1] 115, (1953).
- [74]- A. I. Berezhnoi, Plenum, p.324, New-York (1970).
- [75]- J. Y. Thompson, S. C. Bayne, H. O. Heymann, *The Journal of prosthetic dentistry*, 76(6), 619-623, (1996).
- [76]- W. Petticrew, U.S. Richard, *Pat, Appl. Publ.*, 27, (2003).
- [77]- Y. Wang, H. Ohwaki, *Appl. Phys. Lett.* 63 (24), 3268, (1993).
- [78]- D. Chen, Y. Wang, Y. Yu, E. Ma, F. Bao, Z. Hu, Y. Cheng, *Materials Chemistry and Physics*, Volume 95, Issues 2-3, 264-26, February (2006).
- [79]- D. Chen, Y. Wang, Y. Yu, E. Ma, L. Zhou, *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 179, Issue 2, 532-537, February (2006).
- [80]- S. M. Song, S. Y. Choi, Y. K. Lee, *Journal NCS*, Vol. 217, Issue 1,2, p.p. 79-82, August (1997).

## REFERENCES

---

- [81]- J. Vasquez, P. L. Lopez-Aleman, P. Villares, R. J. Garay, *Journal Alloys Compd.* 270, p. 179, (1998).
- [82]- J. J. Mecholsky, J. r. « Microstructural investigations of a chalcogenide glass ceramic », 191, (1973).
- [83]- J. J. Mecholsky, J. r. Moynihan, C. T. Macedo, P. B. Srinivasan, G. R. *Journal of Materials Science*, 11(10), 1952-60, (1976).
- [84]- C. Jijian, H. Huagong, X. Xuebao, Vol. 3, 337-51, (1982).
- [85]- C. Jijian, *Journal NCS*, 161, 304-308, August (1993).
- [86]- H. L. Ma, X. Zhang, J. Lucas, *Journal NCS*, Vol. 317, Issue 3, 270-274, March (2003).
- [87]- H. L. Ma, J. Troles, X. H. Zhang, *Journal Phys. IV* 12, (2002).
- [88]- X. H. Zhang, H. L. Ma, J. Lucas Y. Guimond, S. Kodjikian, *JNCS*, 336, 49-52, (2004).
- [89]- V. Seznec, H. L. Ma, X. H. Zhang, V. Nazabal, J. L. Adam, X. S. Qiao, X. P. Fan, « Preparation and luminescence of new Nd<sup>3+</sup> doped chloro-sulphide glass – ceramics », *Optical Materials*, December (2005).
- [90]- C. Quemard Le Meins, projet de recherche, « DentCeram LF céramique basse fusion nouvelle génération », *Stratégie prothétique*, vol 7, n° 1, février (2007).
- [91]- J. R. Mackert, S. W. Twiggs, C. M. Russell, A. L. Williams, *Journal Dent Res.* 80(6), 1574-9, (2001).
- [92]- M. J. Cattell, T. C. Chadwick, J. C. Knowles, R. L. Clarke, E. Lynch, *Dent Mater*, 17(1), 21-33, (2001).
- [93]- K. Heck, « Metal-Ceramic Bond Strength », *Dent Tech.* 24, 19-24, (2001).
- [94]- C. Susz « Fragilité du métal et bulles d'air dans la céramique », *Proth Dent.* 139, 37-38, (1998).
- [95]- [http : // La couleur. Pour la science](#), avril (2000).
- [96]- C. Gamain, « Couleurs et ambiance », *Inf Dent.* 85 (40), 3177-3184, (2004).
- [97]- M. Conti, Thèse de doctorat, « La Stratification des Resins composites sur dents antérieures », Université Henri Poincare-Nancy 1, Novembre (2010).
- [98]- E. M. Piette, Goldberg, « La dent, normale et pathologique », 1ère ed, Bruxelles, De Boeck Université, p.386, (2001).
- [99]- M. Triller, « Histologie dentaire », Masson, p.200, Paris (1993).
- [100]- [http : // webodonto.u-clermont1.fr/Documents/.../fiche-asstes19.pdf](#), (2010).
- [101]- A. Lautrou, « Abrégé d'anatomie dentaire », 2ème Ed, Masson, p.257, Paris (1986).
- [102]- J. B. Woelfel, R. C. Scheid, « Anatomie dentaire, application à la pratique de la chirurgie dentaire », Maloine, p. 396, Paris (2007).

## REFERENCES

---

- [103]- J. William, O. Brien, G. Ryge, « Les matériaux dentaires, Précis et guide de choix », Edition Préfontaine Inc., 35-46, Paris (1982).
- [104]- L. Vaninil, Pract Proced Aesthet Dent., 8, 7, 673-682, (1996).
- [105]- R. Winter, « Visualizing the natural dentition », J. Esthet. Dent, 5, 3, 102-117, (1993).
- [106]- [http:// Documentation scientifique. IPS e.max® Ceram](http://Documentation scientifique. IPS e.max® Ceram).
- [107]- W. Höland, E. Appel, Ch. Van't Hoen, V. Rheinberger, « studies of crystal formations in high-strength lithium disilicate glass-ceramics », journal of Non-Crystalline solids, 352, 4041-4050, (2006).
- [108]- W. Höland, V. Rheinberger, M. Frank, « Mechanisms of nucleation and controlled crystallization of needle-like apatite in glass-ceramics of the  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$  system », Journal of Non-Crystalline Solids, 253, p. 170-177, (1999).
- [109]- M. J. Starink, Thermochemica Acta 404, p. 163-176, (2003).
- [110]- T. Fuss, A. Mogus-Milankovic, C.S. Ray, C.E. Lesher, R. Youngman, D.E. Day, « Ex situ XRD, TEM, IR, Raman and NMR spectroscopy of crystallization of lithium disilicate glass at high pressure », Journal of Non-Crystalline Solids, 352, 4101-4111, (2006).
- [111]- I. Ardelean, D. Rusu, C. Andronache, V. Ciobotă, Materials Letters, « Raman study of  $x\text{MeO}\cdot(100-x)[\text{P}_2\text{O}_5\cdot\text{Li}_2\text{O}](\text{MeO}\rightarrow\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ or } \text{V}_2\text{O}_5)$  glass systems », 61, 3301-3304, (2007).
- [112]- M. Goswami, P. Sengupta, K. Sharma, R. Kumar, V. K. Shrikhande, « Crystallization behaviour of  $\text{Li}_2\text{O-ZnO-SiO}_2$  glass-ceramics system », J. M. F. Ferreira, G. P. Kothiyal, Ceramics International, 33, 863-867, (2007).
- [113]- G. Penel, G. Leroy, C. Rey, B. Sombret, J. P. Huvenne, E. Bres, Journal of Materials Journal of Materials Science, Materials in Medicine, 8, 271-276, (1997).
- [114]- G. Leroy, G. Penel, N. Leroy, E. Bres, Applied Spectroscopy, 56, 1030, (2002).
- [115]- M. Manecki, P. A. Maurice, S. J. Traina, American Mineralogist, 85, 932, (2000).
- [116]- C. R. Tracker, American Mineralogist, 89, 1411, (2004).
- [117]- Y. Mahiat, « céramique et prothèse fixée », Edition CRG, p. 171, (1998).
- [118]- L. L. Shreir, Electrochemical Principles of corrosion, (1982).



# *Characterization of a dental ceramic nanostructured using the IPS E-max system*

## *Abstract:*

The objective of this work is to study the characterization of a dental ceramic nanostructured using the IPS e.max system based lithium disilicate and fluoroapatite, which has recently been developed to meet clinical needs, while trying to get closer to the aspect natural teeth.

For this, we used several experimental methods: Differential Scanning Calorimetry (DSC), X-ray diffraction, Microhardness measurements, Fourier Transformed InfraRed (FTIR), Electrochemical Characterization and the index of refraction.

The results of our investigations have revealed that lithium disilicate, the centerpiece of the prosthetic reinforcement is better than the fluoroapatite used to achieve the cosmetic part of the piece. On the other hand, given the characterization obtained for two materials based on the lithium disilicate and fluoroapatite, we can say that these materials can correctly replace the natural teeth.

**Keywords:** Dental ceramic, IPS e.max, differential scanning calorimetry (DSC), Fourier Transformed InfraRed (FTIR).

## دراسة معمقة لسيراميك الأسنان ذات البنية النانومترية باستخدام نظام IPS E-max

### ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة معمقة لسيراميك الأسنان ذات البنية النانومترية للنظام e.max IPS بقاعدة ديسيليكات الليثيوم و fluoroapatite و التي تم تطويرها مؤخرا لتلبية الاحتياجات الطبية، قصد محاولة الاقتراب من تقليد الأسنان الطبيعية.

لهذا ، فإننا استخدمنا عدة طرق تجريبية : التحليل الحراري التفاضلي (DSC) ، حيود الأشعة السينية ، وقياسات الصلادة ، تحول فورييه بالأشعة دون الحمراء (FTIR) ، التحليل الكهروكيميائي و قرينة الانكسار.

النتائج المتحصل عليها سمحت لنا باستنتاج أن ديسيليكات الليثيوم هي قاعدة تعزيز اصطناعية أفضل من fluoroapatite المستخدمة لتحقيق الجانب الجمالي للقطعة. من جانب آخر، وبالنظر إلى المميزات التي تم الحصول عليها للمادتين المتكونتين أساسا من ديسيليكات الليثيوم و fluoroapatite ، يمكننا أن نقول أن هذه المواد يمكن أن تحل محل الأسنان الطبيعية بشكل صحيح.

**الكلمات المفتاحية :** سيراميك الأسنان ، IPS e.max ، التجميل ، التحليل الحراري التفاضلي (DSC) ، تحول فورييه بالأشعة دون الحمراء (FTIR).

## **Résumé**

Le but de ce travail est d'étudier la caractérisation d'une céramique dentaire nanostructurée du système IPS e.max à base de disilicate de lithium et de fluoroapatite qui a récemment été développée pour répondre aux besoins cliniques, tout en essayant de se rapprocher d'avantage de l'aspect des dents naturelles.

Pour cela, on a utilisé plusieurs méthodes expérimentales : l'analyse calorimétrique différentielle (DSC), l'infrarouge à transformée de fourier (FTIR), la diffraction des rayons X, les mesures de la microdureté, caractérisation électrochimique et les mesures de l'indice de réfraction.

Les résultats de nos travaux ont permis de constater que le disilicate de lithium, pièce maîtresse de l'armature prothétique, est de meilleure qualité que le fluoroapatite qui sert à réaliser la partie cosmétique de la pièce. D'autre part, vu les caractérisations obtenues pour les deux matériaux à base du disilicate de lithium et de la fluoroapatite, on peut dire que ces matériaux peuvent remplacer correctement les dents naturelles.

**Mots clés :** Céramique dentaire, IPS e.max, calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et infrarouge à transformée de fourier (FTIR).