



Université A. MIRA - Béjaïa -
Faculté des Sciences Exactes
Département de Chimie

Mémoire de Master

Présenté par :

BOUAISSAOUI Kenza

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Chimie des matériaux

Étude d'une céramique porcelaine destinée à l'habillage des couronnes céramo-métalliques en odontologie

Soutenu le : 25. 06. 2013

Devant le jury composé de :

M ^r . BELABBAS Imad	MCA	Président
M ^{me} . TOUATI Djahida	MCA	Examinatrice
M ^r . OUHENIA Salim	MCA	Encadreur
M ^r . ORIF Sid Ahmed	Prothésiste dentaire	Invité

2012-2013

Remerciements

En premier lieu je tiens à remercier chaleureusement M. Salim Ouhenia pour avoir encadrer mon travail et pour m'avoir constamment suivie au cours de la réalisation de ce travail. Leur expérience, leurs conseils et leurs compétences m'ont été précieux ;

Je tiens également à remercier tous les membres du jury, Mm Djahida TOUATI et M. Imad Belabbas, pour m'avoir fait l'honneur d'examiner mon travail, et pour nous avoir suivis pendant notre cursus universitaire ;

Je suis très reconnaissante à M. Sid Ahmed Orif, qui m'a accueilli dans son laboratoire de prothèse dentaire, qui m'a fourni l'échantillon que j'ai analysé et qui m'avoir soutenu durant ces derniers mois ;

Je souhaite également à témoigner ma gratitude à M. Abdelhamid Ouchiha, et M youssef Khelfaoui et M. Miroud Djamal d'avoir contribué à la réalisation de ce travail ;

J'adresse en suite mes plus sincères compliments à ceux qui ont fait vivre se projet, mes enseignants, mes camarades, ainsi que toute personne ayant contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail.

Dédicaces

En signe de respect et de reconnaissance, je tiens à dédier ce travail à :

Ma chère famille ;

Mes chers ami(e)s et camarades ;

À tous ceux qui m'ont apporté de l'aide.

Liste des figures

Numéro de la figure	Titre	Page
I.1	Structure schématique d'un verre	5
I.2	Microphotographie en MEB d'une céramique	6
I.3	projection suivant l'axe c de la structure de la leucite	9
I.4	représentation de deux mailles de leucite en trois dimensions	10
I.5	microphotographie en microscopie électronique à balayage d'un échantillon de céramique feldspathique à haute teneur en leucite	12
I.6	microphotographie en microscopie électronique à balayage d'un échantillon de vitrocéramique Empress 2	12
I.7	microphotographie en microscopie électronique à balayage d'un échantillon de céramique alumineuse à haute teneur en particules cristallines et verre infiltré	13
I.8	microphotographie en MEB d'un échantillon de céramique cristalline à base de zircone partiellement stabilisée	13
I.9	Résistance à la flexion de quelques céramiques dentaires	19
I.10	Module d'élasticité (rigidité) de l'émail et de quelques céramiques dentaires	20
I.11	Ténacité de différentes céramiques sans armature	20
II.1	le domaine des longueurs d'ondes des rayons X	30
II.2	Tube à rayons X	31
II.3	l'allure d'un spectre continu	31
II.4	Schéma des transitions des raies caractéristiques d'un atome de cuivre	32
II.5	Organisation tridimensionnelle d'un cristal	33
II.6	Principe de la loi de Bragg	34
II.7	spectre de rayons x d'un coquillage méditerranéen composé de carbonate de calcium	36
II.8	diffractomètre à poudre	36
II.9	microscope électronique à balayage menu d'un système d'acquisition EDS	37
II.10	Schémas de principe du Microscope électronique à balayage	39
II.11	(a)interaction entre le faisceau d'électrons et la surface de l'échantillon, (b) la poire de diffusion [32], (c) l'interaction électrons/matière : rayonnements émis par les atomes sous un faisceau d'électrons	40
II.12	Schémas représentant les différentes parties d'un microscope électronique à balayage équipé d'un détecteur de rayons X « EDS »	41
II.13	schéma d'un canon à électron	43

II.14	Représentation schématique d'une bobine magnétique	43
II.15	Principe du balayage d'un MEB	43
II.16	image en électrons secondaire de surface d'un copeau d'alliage cuivre-béryllium	44
II.17	Images MEB en électrons rétrodiffusés d'une surface d'alliage InSnSb	45
II.18	(a) Production des rayons X et nomenclature des raies, (b) Les différents composants du détecteur	46
II.19	Spectre EDX d'un l'alliage Al-Ni	46
II.20	Diagramme énergétique issu de la théorie quantique décrivant le processus d'excitation et de désexcitation photonique en diffusion Raman et Rayleigh	48
II.21	Schéma synoptique d'un spectromètre FT Raman	48
II.22	Spectroscopie Raman	49
III.1	Super Porcelain EX-3	50
III.2	spectre de diffraction X obtenu	51
III.3	identification de la céramique dentaire par Highscore muni de la base de données PDF 2	52
III.4	Microscopie électronique à balayage LSGM	53
III.5	Images électronique de céramique dentaire obtenue par électrons rétrodiffusés	54
III.6	Spectre EDX de l'échantillon	55
III.7	le spectre Raman de la porcelaine dentaire	56
III.8	une empreinte dentaire	57
III.9	maquette en cire sur MPU	58
III.10	(a) maquette en cire avec tige de coulée sur un socle, (b) cylindre sur socle	59
III.11	(a) démoulage de la pièce métallique, (b) la pièce métallique après démoulage	59
III.12	injection d'abrasif dans la sableuse	60
III.13	(a) tronçonnage, (b) et (c) ajustage	61
III.14	armature métallique finie	62
III.15	application de la pâte d'opaque avec un pinceau	63
III.16	séchage à l'entrée du four	63
III.17	cuisson de l'opaque	64
III.18	couche d'opaque après cuisson	64
II.19	(a) montage de la dentine, (b) forme obtenue après le montage	65
III.20	montage de l'émail	66
III.21	(a) dent après cuisson, (b) dent finie	67

LISTE DES TABLEAUX

Numéro	Titre	Page
I.1	Historique des céramiques dentaires	4
I.2	Propriétés de la leucite	7
I.3	paramètres atomiques d'une leucite	8
I.4	Propriétés mécaniques des céramiques conventionnelles, de l'émail et de la dentine	20
I.5	Composition des principaux alliages « high-noble » et « noble »	25
III.1	les pourcentages massiques et atomiques des éléments chimiques détectés après correction ZAF	55

Sommaire

Sommaire

Introduction générale	01
Chapitre I : Généralités	03
I.1. Les céramiques dentaires.....	03
I.1.1. Introduction.....	03
I.1.2. Historique.....	03
I.1.3. Définitions.....	04
I.1.4. Classification des céramiques dentaires.....	11
I.1.5. La composition des céramiques dentaires.....	15
I.1.6. Propriétés des céramiques dentaires.....	19
I.1.7. Production des céramiques dentaires.....	24
I.2. Les alliages dentaires.....	25
I.2.1. La composition des alliages dentaires.....	25
I.3. La liaison céramique-métal.....	28
I.3.1. la liaison mécanique.....	29
I.3.2. la liaison physique.....	29
I.3.3. la liaison chimique.....	29
Chapitre II : Les techniques de caractérisation	30
II.1. La diffraction des rayons X.....	30
II.1.1. Les rayons X.....	30
II.1.2. Phénomène de la diffraction.....	33
II.2. La microscopie électronique à balayage.....	38
II.2.1 Définition.....	38
II.2.2. Le microscope électronique à balayage.....	38
II.2.3. Principe de base du MEB.....	39
II.2.4. Instrumentation.....	42
II.2.5. Mode d'imagerie.....	45
II.3. La microanalyse X.....	46
II.4. Spectroscopie Raman.....	48
II.4.1. Principe.....	48
II.4.2. Appareillage.....	49
Chapitre III : Résultats expérimentaux et interprétation	51
III.1. Échantillon.....	51
III.2. L'analyse à la DRX.....	52
III.3. L'analyse avec le MEB.....	53
III.4. L'analyse d'énergie dispersive (EDX).....	56
III.5. La spectroscopie Raman.....	57
III.6. Protocole de la fabrication d'une prothèse céramo-métallique.....	58
III.6.1. Préparation de l'armature métallique.....	58
III.6.2. Habillage en céramique de la prothèse et cuisson.....	62
Conclusion générale	69

Introduction générale

Introduction générale

Les céramiques constituent une grande famille des matériaux existants dans la nature. L'appellation céramique a pour origine le nom grec *kiramikos* ou encore *keramos*, signifiant argile ou terre à potier, il est donc plus que probable de dire que les premières céramiques sont apparues dès que l'homme a su maîtrisé le feu, et que cette technologie est l'une des plus anciennes, si ce n'est la plus ancienne des industries de transformation de l'homme [1]. De tels matériaux ont lieu lors de la combinaison d'un métal avec un non métal par des liaisons ioniques ou covalentes, d'où leur nature inorganique mais aussi non métallique, et leur stabilité chimique, permettant ainsi d'ouvrir la voie devant ces matériaux pour s'étendre vers d'autres domaines d'utilisation, notamment en odontologie : c'est le cas des restaurations esthétiques, d'implantologie, d'orthodontie et des applications prothétiques (confections des prothèses céramo-métalliques ou toute céramique).

La nature des céramiques dentaire, est un facteur déterminant pour son utilisation dans une application précise, il est donc nécessaire de connaître leurs constitutions ainsi que leurs caractéristique pour savoir faire le bon choix. On peut remonter à tous ça en utilisant des moyens chimiques et physiques avec les différentes techniques de caractérisation de la matière.

Pour cette raison notre travail vise à faire une analyse élémentaire est structurale pour caractériser qualitativement et quantitativement, une porcelaine dentaire utilisée dans la réalisation de la couche de dentine pour les systèmes céramo-métalliques en utilisant de différentes techniques de caractérisation : a savoir la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage avec la spectrométrie à dispersion d'énergie et la spectroscopie Raman.

Le premier chapitre traite de considération générale ou nous allons définir les céramiques dentaires de différentes manières, nous allons aussi voir leurs constituants et leurs classifications. Nous nous intéresserons également à leurs propriétés en s'appuyant sur quelques exemples de céramiques dentaires commercialisées, puis nous ferons un petit aperçu sur les alliages dentaires et la porcelaine que nous avons caractérisé.

Le deuxième chapitre sera consacré aux différentes techniques de caractérisation utilisées, dans le but de comprendre le principe de chacune des méthodes. Nous allons nous baser sur la diffraction des rayons X et la microscopie électronique à balayage avec l'EDX,

qui nous permettent d'avoir beaucoup d'informations sur notre échantillon, et finalement la spectroscopie Raman comme une technique complémentaire pour notre analyse.

Dans le dernier chapitre, nous allons voir les différents résultats expérimentaux obtenus après l'analyse de notre échantillon, et leurs interprétations d'une part, puis le protocole de la fabrication d'une prothèse dentaire au laboratoire du prothésiste, pour mettre en évidence l'utilisation de la céramique dentaire sur le plan pratique et les conditions de sa mise en œuvre d'autre part.

Chapitre I

Chapitre I : Généralités

I.1. Les céramiques dentaires :

I.1.1. Introduction :

Le mot « céramique » a une histoire si ancienne qu'il est difficile d'en donner une définition simple. Avec les auteurs, on pourrait dire que c'est un objet élaboré à partir de matières premières inorganiques par une technologie particulière que l'on peut qualifier de céramique. Cette définition a le mérite de mettre l'accent sur deux aspects différents et complémentaires, la nature des matières premières, ni organiques, ni métalliques, et l'importance des procédés de mis en œuvre dans la fabrication [1].

En raison de leurs propriétés, optiques, esthétiques élevées, ainsi qu'une bonne compatibilité qui résulte d'une faible réactivité chimique conférée par les liaisons ioniques ou covalentes selon les espèces, les céramiques dentaires (incluant la porcelaine) ont été introduites en art dentaire par Alexis Duchateau puis développé par Dubois et Chement à la fin du XVIII^e siècle [2].

I.1.2. Historique :

L'utilisation des céramiques incluant la porcelaine remonte à des siècles avant JC, est continuait à s'améliorer au cours des années et à s'étendre vers d'autres domaines notamment au domaine médicale en particulier en dentisterie pour la confection des prothèses dentaires [3].

L'historique des céramiques dentaires peut se résumer dans le tableau suivant :

Année	Évolution
1774	La céramique est introduite dans l'art dentaire par Alexis Duchateau et développée par Dubois de Chement
1808	Fonzi développe les dents individuelles avec tige de Platine
1886	Land dépose le brevet de la couronne « Jacket »
1952	Stookey développe la technique de la céramique de verre pour la société Corning Glass
1958	Vines et al. développent la cuisson sous vide des poudres fines de céramique
1962	Weinstein et al. décrivent une composition moyenne pour obtenir l'adhésion céramo-métallique
1963	Par ajout de l'alumine Mc Lean et Hughes créent la première coiffe porcelaine alumineuse
1968	Mc Culloch applique la céramique de verre à la dentisterie pour les dents de prothèse amovible
1977	Hobo et Hiwata créent le procédé Cérapearl ®
1983	Riley et Sozio proposent le procédé Cérestore ®
1984	Grossman et Adair proposent une nouvelle expression de la vitrocéramique que la firme De Trey commercialise sous le nom de Dicor ®
1985	Sadoun met au point le slip-casting.
1989	la firme Vita commercialise le procédé In-Céram ®
1987	Sharer et Wohlwend proposent une céramique pressée.
1988	Duret introduit la CAO/CFAO en dentisterie
1989	Mörmann et Brandestini développent le procédé Cerec ®
1991	Développe le système IPS Empress ®
1993	Anderson et Oden créent le procédé Procera®

Tableau I.1 : historique des céramiques dentaires [4].

I.1.3. Définitions :

I.1.3.1. Le verre :

Un verre est un composé minéral fragile fabriqué, à base de silice, qui possède une structure vitreuse, c'est à dire désordonnée due à la présence de cations alcalins de grande taille (**figure I.1**) qui empêche la formation d'un réseau cristallin. Il est mis en forme à partir d'une poudre agglomérée et consolidé par frittage. Les atomes constitutifs d'un verre sont unis par des liaisons chimiques fortes, covalentes ou ioniques assurant ainsi une grande stabilité chimique et donc une très bonne biocompatibilité [5, 6].

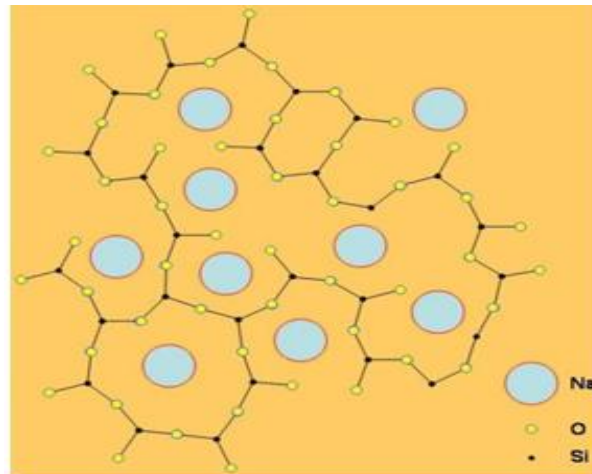


Figure I.1 : Structure schématique d'un verre [5].

I.1.3.2. La céramique :

Définir ce que recouvre le terme céramique n'est pas simple, car il n'existe pas une définition sur laquelle tout le monde s'accorde, mais différentes définitions qui dépendent du point de vue adopté. On peut ainsi considérer les points de vue de l'historien, du scientifique (physicien, chimiste...), de l'ingénieur ou de l'industriel [3].

- **Sur le plan général :**

Kingery propose la définition suivante : « une céramique est un matériau qui n'est ni organique, ni métallique et dont une étape quelconque de la fabrication nécessite l'emploi de températures élevées » [2].

L'Académie des Sciences des États-Unis a, pour sa part, donné une définition : « les céramiques sont des matériaux non organiques, non métalliques, formés ou consolidés à haute température » [3].

Lors d'un cycle de conférences organisé conjointement à Sèvres à la fin des années 1960 par l'École Nationale Supérieure de céramiques industrielles (ENSCI), la Société Française de

Céramique (SFC) et l'institut de la céramique Française (ICF), une définition dont les termes nous agréent nettement mieux a été proposée. En effet trois définitions permettent de préciser les notions de technologie céramique, de matériau céramique et de produit céramique :

- **Technologie céramique** : procédé de fabrication consistant à façonner à la forme désirée un objet composé de poudres minérales, puis, par cuisson à haute température, à consolider cet objet dont la forme soit conservée.
- **Matériau céramique** : matériau solide artificiel constitué de minéraux anhydres cristallisés, éventuellement associés à une phase vitreuse, formés par synthèse à haute température.
- **Produit céramique** : pièce constituée d'un matériau céramique, obtenue généralement par un procédé spécifique (technologie céramique) [3].

- **Sur le plan dentaire :**

On peut dire que les céramiques sont des matériaux inorganiques composés essentiellement (99%) d'oxydes de carbures, de nitrures et de borures caractérisées par des liaisons fortes de natures covalente ou ionique et mise en forme à partir d'une poudre de granulométrie adaptée qui est agglomérée, en suite densifier et consolider par le frittage en phase liquide ou solide. A la différence des verres les céramiques, en tous cas dans les matériaux les plus anciens, sont constituée de deux phases distinctes : une phase vitreuse, la matrice (désordonnée) et une phase cristalline dispersée (ordonnée) (**figure I.2**) [2, 5, 7].

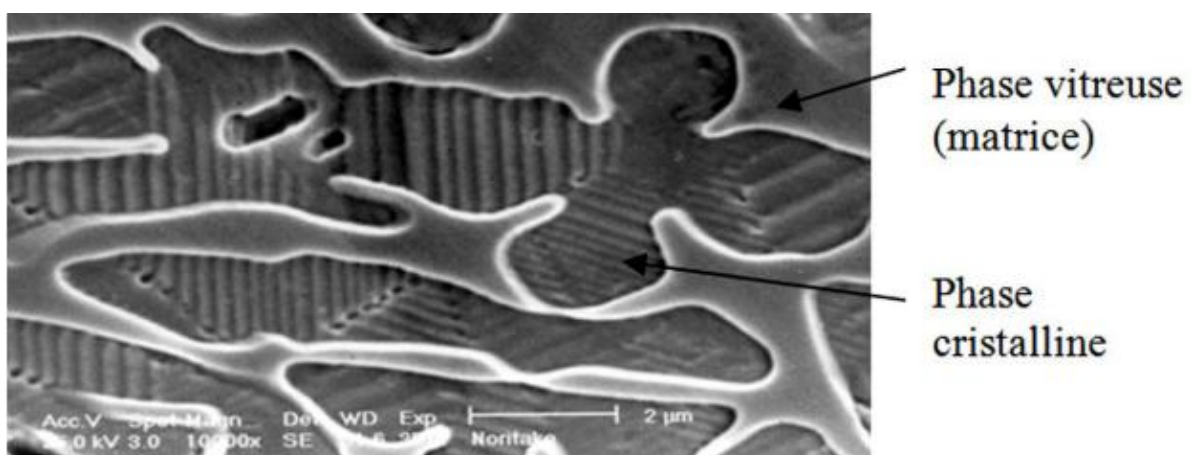


Figure I.2 : Microphotographie en MEB d'une céramique [5].

I.1.3.3. La Porcelaine dentaire :

La porcelaine est une céramique vitreuse contenant de la silice (SiO_2), de l'argile sous forme de kaolin (aluminosilicate hydraté) et du feldspath – aluminosilicate – (un feldspath potassique de forme $\text{K}_2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$ et un feldspath sodique de forme $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$) [4, 8].

I.1.3.4. La leucite (KAlSi_2O_6) :

Produit final provenant du feldspath potassique après traitement thermique, c'est un composant très important (le plus dominant) de la porcelaine dentaire, car elle joue un rôle très important dans les propriétés optiques, thermique et mécaniques de la porcelaine, les différentes informations structurales et atomiques sont représentées dans ce qui suit, avec un exemple [8].

Informations générales	
Formule chimique	KAlSi_2O_6
Composition (%)	Masse moléculaire = 218.25 g
	Potassium : 17.91
	Aluminium : 12.36
	Silicium : 25.74
	Oxygène : 43.99
Environnement	Acide de roche volcanique
Cristallographie	
Rapport axial	$c : a = 1.0528$
Démentions de la cellule (nm)	$a = 1.30654, c = 1.37554, Z = 16, V = 235.604$
Système cristallin	Tétragonal – bipyramidal Symbole H – M (4/m) Groupe spatial : $14_1/a$
Propriétés physiques	
Clivage	[110] indistinct
Couleur	Incolore, grise, grise jaunâtre ou blanche
Densité	2.47
L'éclat	Vitreux

Tableau I.2 : propriétés de la leucite [8].

- **Exemple de leucite avec schématisation de la structure cristalline :**

-Groupe spatial : I 41/a (88) – Tétragonal.

-La maille : $a=13.0050 \text{ \AA}$ $c=13.7650 \text{ \AA}$.

$c/a=1.0584$.

$V=2328.07 \text{ \AA}^3$.

Atome	Wyck	Site	S.O.F.	x/a	y/b	y/b
K	16f	1		0.36180	0.36190	0.11970
Si1	16f	1	0.5	0.05640	0.39820	0.16720
Al1	16f	1	0.5	0.05640	0.39820	0.16720
Si2	16f	1	0.75	0.16710	0.61340	0.12830
Al2	16f	1	0.25	0.16710	0.61340	0.12830
Si3	16f	1	0.75	0.39260	0.64130	0.08610
Al3	16f	1	0.25	0.39260	0.64130	0.08610
O1	16f	1		0.13520	0.31680	0.11170
O2	16f	1		0.09020	0.51590	0.13300
O3	16f	1		0.14710	0.68160	0.22840
O4	16f	1		0.13520	0.68870	0.03880
O5	16f	1		0.28980	0.57580	0.12090
O6	16f	1		0.48380	0.61750	0.16630

Tableau I.3 : paramètres atomiques d'une leucite [9].

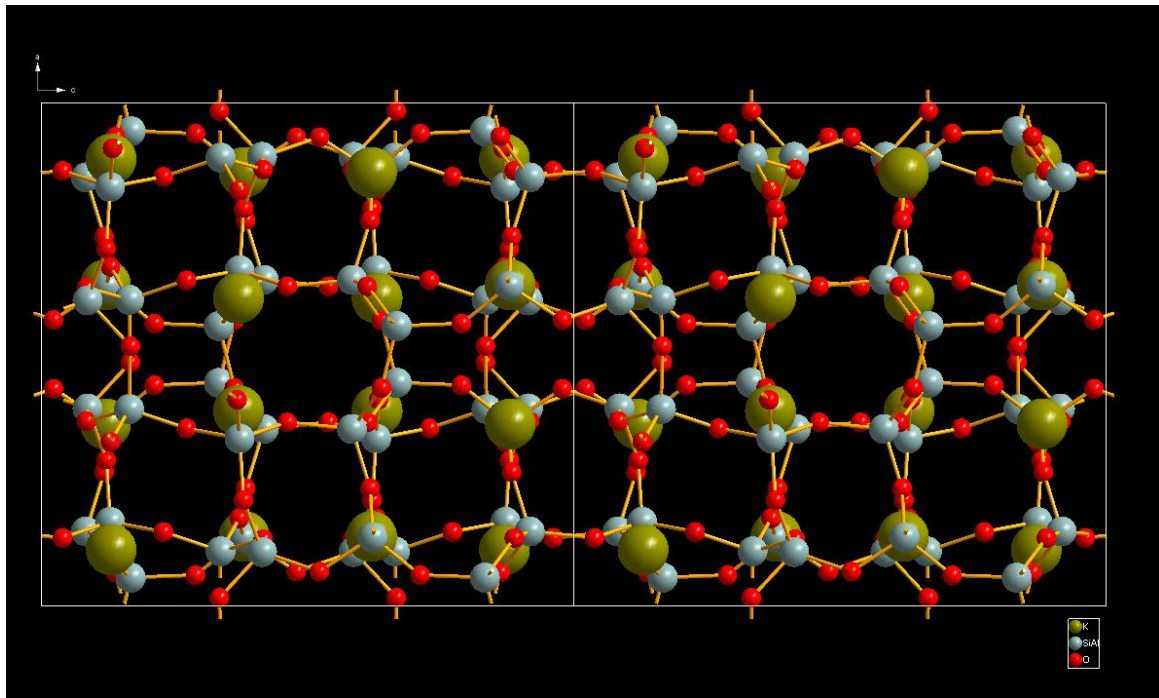


Figure I.4 : projection suivant l'axe c de la structure de la leucite [10].

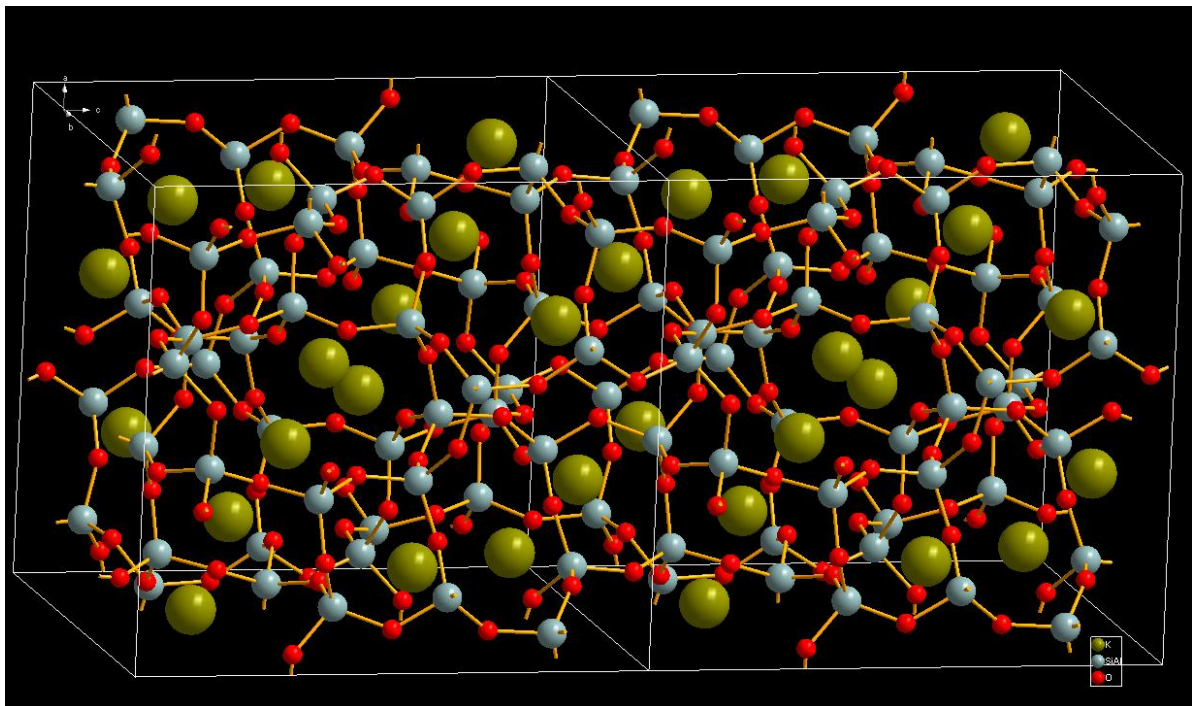


Figure I.5 : représentation de deux mailles de leucite en trois dimensions [10].

I.1.4. Classification des céramiques dentaires :

I.1.4.1. La classification traditionnelle (en fonction de la température de fusion) :

Cette classification proposée par SADOUN M. en 1995, nous donne quatre types de céramiques:

- Les céramiques à hautes fusions (1280°C – 1390°C) uniquement dévolues à la fabrication des dents artificielles du commerce, employées en prothèses adjointe.
- les céramiques à moyenne fusion (1090°C – 1260°C) utilisées pour la réalisation des couronnes- jacket cuites sur matrice de platine ou sur revêtement.
- Les céramiques à basse fusion (870°C – 1065°C) destinées principalement aux techniques céramo-métalliques et qui sont de loin les plus utilisées.
- Les céramiques à très basse fusion (660°C – 780°C) utilisé pour l'émaillage du titane de l'or et la confection sur revêtement d'inlays, onlays [2].

I.1.4.2. La classification actuelle (SADOUN ET FERRARI) :

Cette nouvelle classification proposée par SADOUN en association avec FERRARI est basée sur la nature chimique du matériau céramique et sa structure d'une part et sur le procédé de mise en forme d'une autre part et qui sont responsables des propriétés finales des prothèses en céramique y compris la résistance mécanique, la microstructure, la précision d'adaptation et les propriétés optiques. En effet un même matériau peut être mis en forme de façons différentes, modifiant ainsi ces propriétés. Un même procédé de mise en forme peut être utilisé pour différents matériaux. Il est donc indispensable d'établir une classification basée sur : la composition chimique, la microstructure et les procédés de mise en forme. [4, 5] Et [11,...,15].

I.1.4.2.a. Classification selon la composition chimique : on peut distinguer cinq types

- **Les céramiques feldspathiques :**

Elles sont destinées à l'émaillage des coiffes céramo-métalliques, elles connurent dernièrement une amélioration de la résistance mécanique et le coefficient de dilatation thermique, par adjonction de cristaux de leucite et l'ajout d'oxyde de zirconium permettant ainsi son utilisation sans armature, on parle de céramiques d'infrastructures.

- **Les céramiques alumineuses :**

Constituées principalement d'alumine (Al_2O_3), l'augmentation de la teneur de cette dernière augmente les propriétés mécaniques de la céramique, on peut distinguer quatre procédés :

- Jacket de Mc LEAN contient 40% d'alumine.
- Cérestore® et All Ceram® en contiennent 65%.
- In-Céram®: 85%.
- Procera® : 90% au moins, pouvant atteindre les 98%.

- **Les vitrocéramiques :**

C'est des matériaux vitreux lors de leur mise en forme puis traités thermiquement pour les rendre partiellement cristallins, en suite maquillés par une céramique colorée de surface. Ils sont composés principalement d'oxydes et comportent des matériaux de nature chimique différente:

- **Apatite:** dans le procédé Céraparl®.
- **Micatétrafluorosilicate :** céramique en cours d'évolution et dont la structure cristalline est de type mica (feuilletés superposés), pour le système Dicor®.
- **Spinelle :** contient du magnésium améliorant la résistance et la translucidité [4, 5] et [11,...,15].

I.1.4.2.b. Classification selon la microstructure :

Les céramiques ont une structure généralement biphasée elles contiennent donc deux phases : une phase vitreuse dans laquelle sont dispersées des phases cristallines, en fonction de la dispersion de la phase cristalline dans la matrice vitreuse on distingue deux types de microstructures :

- **Matrice vitreuse avec charges cristallines dispersées :**

Elle sert de liant aux charges cristallines dispersées. Les particules cristallines sont sous forme de grains de taille et de géométries différentes, (**figure I.6**) et (**figure I.7**).

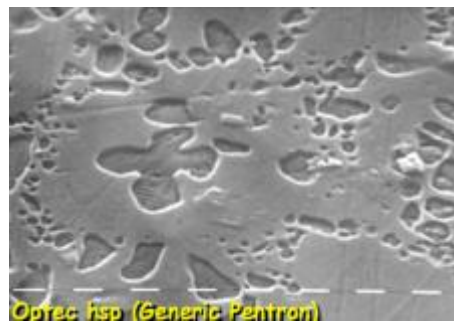


Figure I.6 : microphotographie en microscopie électronique à balayage d'un échantillon de céramique feldspathique à haute teneur en leucite [5].



Figure I.7 : microphotographie en microscopie électronique à balayage d'un échantillon de vitrocéramique Empress 2 [5].

- **Matrice cristalline avec phase vitreuse infiltrée :**

Ces céramiques ont des propriétés mécaniques très importantes en raison de l'importance de la proportion de la phase cristalline qui sert de squelette, surtout s'il s'agit de céramique alumineuse ou encore mieux de zircon. C'est le cas du système In-Céram® mis au point par SADOUN, (**figure I.8**) et (**figure I.9**).

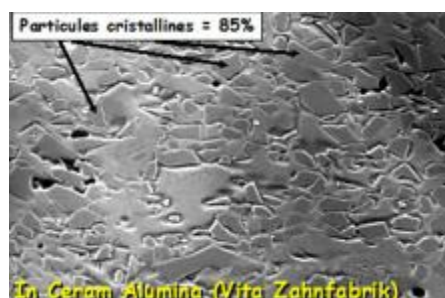


Figure I.8 : microphotographie en microscopie électronique à balayage d'un échantillon de céramique alumineuse à haute teneur en particules cristallines et verre infiltré [5].

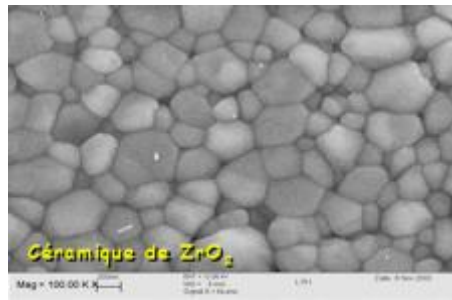


Figure I.9 : microphotographie en MEB d'un échantillon de céramique cristalline à base de zircone partiellement stabilisée [5].

I.1.4.2.c. Classification selon le procédé de mise en forme :

avec ou sans armature métallique.

- **Avec armature (support) métallique :**

Le rôle de ce support métallique est de renforcer mécaniquement la prothèse et de servir de support de cuisson sur lequel va s'annuler la rétraction de frittage grâce à la plasticité à haute température de la phase vitreuse, l'armature peut être :

- **Une feuille d'or ou de platine brunie sur le MPU (modèle positif unitaire) :**

Elle permettait dans les premiers temps de monter la céramique feldspathique dans les techniques d'émaillage pour couronnes céramo-métalliques [5, 11].

- **La technique de coulée à la cire perdue (une armature coulée en alliage précieux ou non précieux) :**

C'est la plus utilisée avec les céramiques feldspathiques conventionnelles [4, 5, 11].

- **Sans armature (support) métallique :**

L'apport de leucite dans les céramiques feldspathiques, a permis l'amélioration de ses propriétés mécaniques, et a mené à l'utilisation de celle-ci sans nécessité d'utiliser un support métallique, et a permis aussi d'introniser les inlays, onlays dans la pratique courante [4, 5, 11].

- **Céramiques cuites sur revêtement :**

Une céramique feldspathique, généralement à haute teneur en leucite, est montée sur une infrastructure en céramique feldspathique. Cette technique est souvent utilisée dans les techniques d'inlays, onlays céramiques.

- **Céramiques pressées :**

L'injection de la céramique peut se faire à basse température (180°C), c'est le cas du système Cérestore®, ou encore à haute température (1100°C) comme les procédés Empress®.

- **Céramiques coulées :**

Elles correspondent aux vitrocéramiques coulées par fonderie à cire perdue.

- **Céramiques infiltrées :**

Ce sont des céramiques frittées puis infiltrées secondairement par un verre. Le procédé In-Céram® utilise ce moyen de mise en forme.

- **Céramiques usinées :**

Il correspond à tous les systèmes de dernières générations, les céramiques mises en forme des diverses manières vues ci-dessus servent à la réalisation de blocs de céramiques qui seront ensuite usinés à partir d'une image optique (rayon laser) à l'aide d'une assistance par ordinateur: la C.F.A.O (Conception et Fabrication Assistée par Ordinateur). Comme pour les systèmes Cerec3® et Procera®. On peut également lire le die (ou encore une maquette en composite) par un procédé mécanique à l'aide d'un palpeur dont le pilotage par ordinateur n'est pas nécessaire comme dans le procédé Celay®. Il est à noter que le système Procera® est un des rares systèmes à ne pas être accessible dans la confection d'inlays, onlays car la station Procera® en Suède n'en réalise pas [5, 12].

I.1.5. La composition des céramiques dentaires :

I.1.5.1. Composition physique :

Les poudres de céramique feldspathiques modernes contiennent des grains de diamètre de 4 à 10 µm pour 7 à 70µm dans les céramiques traditionnelles. Cet affinage du grain fut permis par cuisson sous vide ou sous atmosphère à gaz raréfié. Elle permet de diminuer la porosité de 4,5% à 0,1%.

La granulométrie varie avec la composition chimique ainsi qu'avec le procédé de mise en forme:

- les céramiques alumineuses possèdent une granulométrie différente avec des particules d'alumine entre 2,5 et 40 μm .
- les céramiques feldspathiques renforcées présentent des cristaux de leucite mesurant 1 à 5 μm dans le procédé Empress® et des cristaux de silicate de lithium de 0,5 à 411m pour sa deuxième version.
- le système In-Céram® contient des particules d'alumines de 0,5 à 3,5 μm [4, 5, 11,12, 14].

I.1.5.2. Composition minéralogique :

Les céramiques dentaires contiennent deux phases : une phase cristalline et une phase vitreuse.

- **La phase cristalline :**

Cette phase est responsable du modelage, de l'opacité, de l'augmentation des propriétés mécaniques, et du caractère réfractaire de la céramique par sa température de fusion comprise entre 1700°C à 1800°C. Ce sont généralement l'argile (kaolin) et le quartz.

- Le Quartz (SiO_2) : Il représente une des formes de la silice.
- Le Kaolin – phyllosilicate – ($\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2, 3\text{H}_2\text{O}$) :

Ce sont des aluminosilicates hydratés, résultant de l'atmosphérisation des feldspaths ne sont plus utilisés dans les céramiques modernes, c'est pourquoi elles ne peuvent être désignées comme des porcelaines mais comme des verres feldspathiques chargés de quartz.

- **La phase vitreuse :**

Elle est composée de feldspaths (aluminosilicates) et sont de deux types :

- Les feldspaths potassiques, ou orthose: $\text{K}_2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$.
- Les feldspaths sodiques, ou albite: $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$.

L'orthose se transforme partiellement en leucite lors du refroidissement à partir de 1150°C. Ces composés vont jouer sur la translucidité du produit finit et vont permettre d'abaisser la température de fusion [12].

I.1.5.3. Composition chimique :

Sur le plan chimique, ces céramiques dentaires sont presque exclusivement composées d'oxydes. Elles peuvent contenir également des fluorures en très faible proportion. [2]

- **Les oxydes principaux :**

- **SiO₂ (oxyde de silicium ou silice)**

C'est le constituant majeur de la matrice vitreuse de la céramique, mais on le trouve également sous la forme cristalline de quartz en phases dispersées dans le verre afin d'améliorer la résistance à la rupture. Elle représente 52 à 61% du matériau.

- **Al₂O₃ (oxyde d'aluminium ou d'alumine)**

Participe à la constitution de la phase vitreuse dans une proportion n'excédant pas 10%, L'alumine élève la température de ramollissement du verre, augmente sa tension superficielle, sa résistance mécanique, accroît son indice de réfraction et diminue son hydrosolubilité. L'alumine peut se trouver aussi sous forme dispersée dans la phase cristalline, notamment dans les "les céramiques alumineuses" qui en contiennent 10 à 20% en poids et 40% dans la couche opaque. Le rôle de ces phases est double : assurer un renforcement mécanique et une diminution de la translucidité du verre.

- **Les oxydes modificateurs :**

Ce sont principalement des oxydes de cations alcalins monovalents tels que l'oxyde de sodium Na₂O, l'oxyde de potassium K₂O, et l'oxyde de lithium Li₂O, et des oxydes d'alcalinoterreux. Ils représentent 10 à 17 % en poids de la céramique et interviennent essentiellement comme modificateur de la composition de la matrice vitreuse. Ils abaissent la température de ramollissement du verre, augmentent son coefficient de dilatation en dessous de la température de transition vitreuse, et diminuent sa tension superficielle et sa viscosité [2, 5].

Les céramiques à fortes teneurs en K₂O (11%) sont le siège de cristallisation à des températures comprise entre 700°C et 1200°C, en particulier de leucite (K₂O, Al₂O₃, 4SiO₂). Il contribue principalement à accorder en dilatométrie thermique les céramiques destinées à l'émaillage avec leur support métallique en raison de son coefficient linéaire de dilatation thermique élevé.

Les oxydes de cations divalents tels que BaO, CaO, MgO qui sont instruits dans le verre sous forme de carbonate (ainsi, pour la calcite $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$) améliorent les caractéristiques de la matrice [2].

- **Les oxydes mineurs** : ce sont les opacifiants, les fondants et les colorants.

- **Fondants** :

Tels que l'oxyde de bore B_2O_3 et le borate de sodium $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ qui diminuent la température de fusion du verre et abaisse sa tension superficielle, de plus le bore est vitrifiant.

- **Les opacifiants** :

pouvoir opacifiant d'une phase étant à la fois de sa taille et de son indice de réfraction, on utilise en céramique dentaire des oxydes cristallins de métaux tétravalents tels que : l'oxyde d'étain (SnO_2), l'oxyde de zirconium ou zircone (ZrO_2), l'oxyde de titane (TiO_2) et l'oxyde de cérium (CeO_2) qui possèdent un indice de réfraction élevé. Les opacifiants introduits sous forme de phases dispersées dans la matrice représentent 10% en poids des poudres opaques destinées aux techniques céramo-métalliques, avec une granularité habituelle s'échelonnant de 20 à 40 μm , et des particules additionnelles inframicroniques (5%) dans les opaques modernes.

On retrouve certains de ces opacifiants en plus faibles pourcentage (< à 1%) et en granularité plus fine, (< à 5 μm) dans les poudres destinées aux couches dentine et émail.

- **Les colorants** :

La teinte d'une céramique est obtenue soit par dispersion de phases cristallines colorées – qui ont aussi un rôle opacifiant – comme les oxydes précédemment cités, soit par l'incorporation d'ions dans le réseau du verre créant des centres colorés. On utilise à cet effet des oxydes de métaux de transition (0.2 à 0.5%) :

- L'oxyde de titane (TiO_2) pour le jaune ;
- L'oxyde ferrique (Fe_2O_3) pour le marron ;
- L'oxyde de nickel (NiO) pour le marron ou le gris ;
- L'oxyde de cobalt (CoO) pour le bleu ;
- L'oxyde de vanadium (V_2O_5) pour le jaune ;
- Le chlorure d'or ou un aluminat de chrome pour le rose ;
- L'argent pour l'orange ;

- L'oxyde de chrome ou l'uranium pour le vert.

On peut également trouver dans les céramiques modernes des oxydes de terre rares qui donnent la fluorescence. Il s'agit de l'oxyde de cérium (Ce^{3+}), de praséodyme (Pr^{3+}), de dysprosium (Dy^{3+}) et de samarium (Sm^{3+}) [2, 12].

- **Des plastifiants hydrosolubles :**

Il s'agit d'agents de modelage comme l'alginate, le sucre, l'amidon, le chlorure de polyvinyle et d'autres plastifiants comme dans le procédé Cerestore® qui contient de la résine de silicone, du stéarate de calcium et de l'accrawax. Ils sont ajoutés pour faciliter la mise en forme [12].

I.1.6. Propriétés des céramiques dentaires :

I.1.6.1. Propriétés mécaniques :

Les céramiques dentaires sont des matériaux à rupture de type fragile. Cette rupture s'effectue sans déformation plastique, dans le domaine élastique, lorsque l'essai est réalisé à température ambiante. Le mode de fracture réside dans l'initiation d'une fissure à partir d'un défaut et sa propagation jusqu'à rupture totale. Les céramiques sont peu résistant à l'attraction et la flexion leur module d'élasticité est de l'ordre de 70 GPa. Par contre, elles possèdent des résistances plus élevées en compression (300 - 350 MPa), les **figures (I.10, I.11 et I.12)** représentent trois propriétés mécaniques de quelques céramiques. [2, 15, 16].

Les propriétés mécaniques d'une céramique sont donc sous la dépendance des défauts qu'elle contient, notamment en surface. Elles sont très variables en fonction des conditions de sa mise en œuvre.

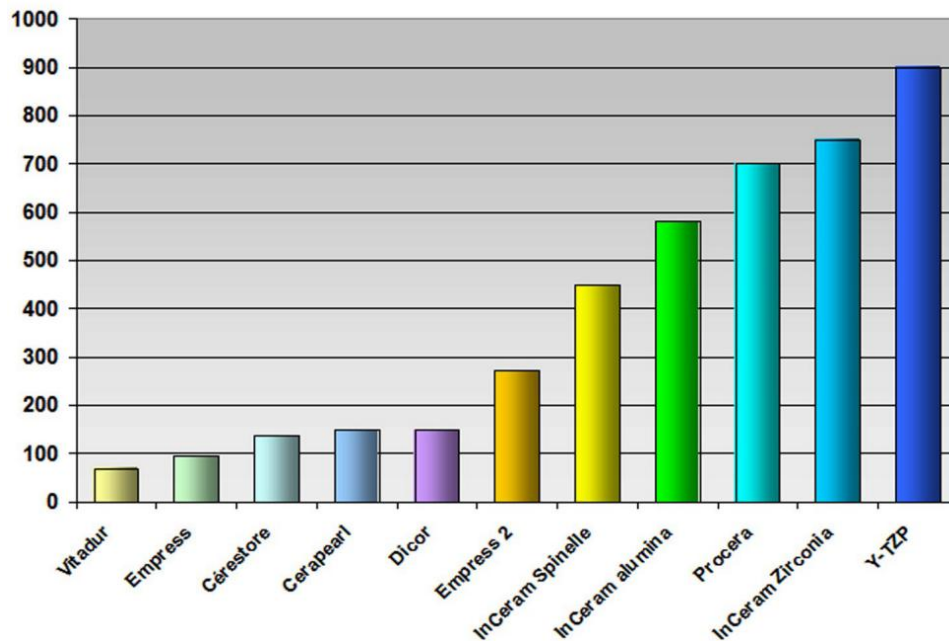


Figure I.10 : Résistance à la flexion de quelques céramiques dentaires [5].

L'explication de la légende précédente est donnée ci-dessous :

Vitadur® (céramique feldspathique conventionnelle), Empress® (céramique feldspathique à haute teneur en leucite), Cérestore® (céramique alumineuse), Cerapearl® et Dicor® (Vitrocéramiques), Empress 2 (céramique à base de di-silicate de lithium) et InCeram®, Procera® (céramiques alumineuses), InCeram® Zirconia (céramique alumineuse enrichie en ZrO_2). L'augmentation constante de la résistance correspond aussi à la chronologie d'apparition des matériaux sur le marché des céramiques dentaires.

I.1.6.1.1. Le module d'élasticité :(pierre) :

Il se situe, pour la céramique, entre 60 et 70 GPa, contre 70 à 90 GPa pour l'émail humain.

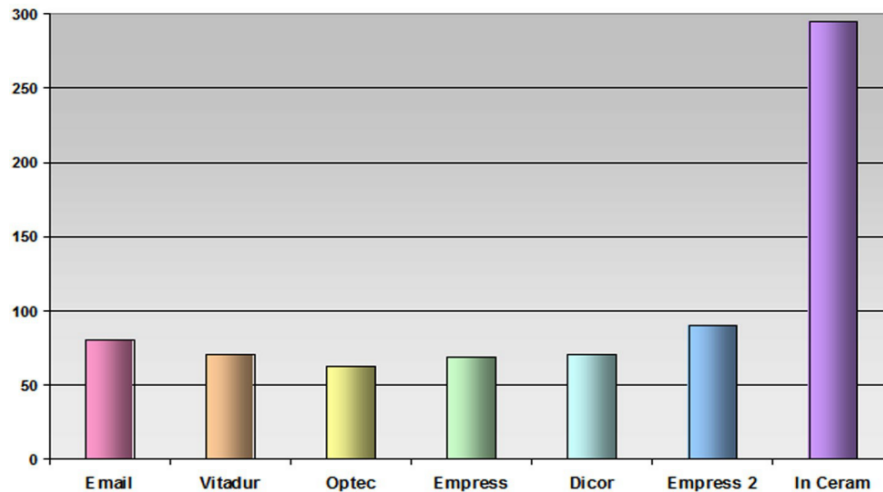


Figure I.11 : Module d'élasticité (rigidité) de l'émail et de quelques céramiques dentaires [5].

La légende est expliquée ci-dessous :

Vitadur® (céramique feldspathique conventionnelle), Optec hsp® (céramique feldspathique à haute teneur en leucite), Empress (céramique feldspathique à haute teneur en leucite), Dicor® (Vitrocéramique), Empress 2 (céramique à base de di-silicate de lithium) et InCeram® (céramique alumineuse). On peut constater sur ce graphique que l'apparition des céramiques alumineuses marque un saut quantitatif important dans la rigidité des céramiques. Cette rigidité permet d'envisager la réalisation de restaurations plurales de petite étendue (bridges remplaçant une dent).

I.1.6.1.2. Ténacité (MPA/M^{1/2}) :

La ténacité est une propriété essentielle qui définit la résistance à la progression d'une fissure préexistante.

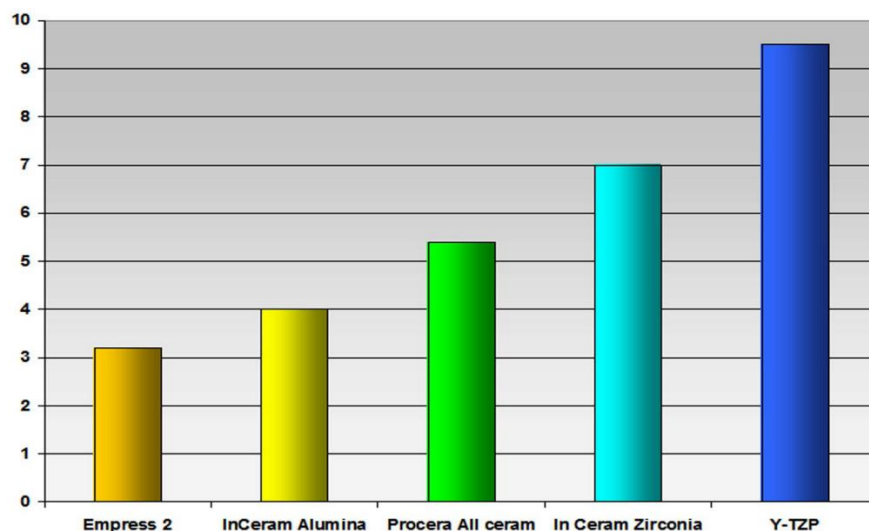


Figure I.12 : Ténacité de différentes céramiques sans armature [5].**I.1.6.1.3. Résistance à la compression :**

Elle est égale ou supérieure à celle de l'émail : 350 à 500 MPa, jusqu'à 1000 MPa pour les céramiques alumineuses.

I.1.6.1.4. Dureté et abrasion :

Les céramiques dentaires possèdent une dureté supérieure à celle de l'émail naturel : 380 à 460 HVN contre 340 HVN. Ainsi, une reconstitution en céramique peut être traumatogène pour la dent naturelle antagoniste. Le potentiel abrasif d'une céramique dépend de son état de surface et du manque d'homogénéité de sa structure, l » tableau 4 représente quelques propriétés mécaniques pour les différentes couches de céramique [2, 10].

	Opaque	Céramique	Émail	Dentine
Module élastique (GPa)	95	60	80	20
Résistance à la rupture (compression) (MPa)	1000	500	500	230
Résistance à la rupture (en tension) (MPa)	130	60	7	60
Dureté (VHN)	410	380	320	70

Tableau I.4 : Propriétés mécaniques des céramiques conventionnelles, de l'émail et de la dentine [4].

- **Facteurs influençant la résistance mécanique :**

- **Taux de porosité :**

Il dépend de la distribution granulométrique et du mode de mise en forme de la pâte crue (une pâte crue compactée par vibration procure une céramique possédant une résistance à la rupture supérieure de 40 % à celle d'une céramique dont la pâte n'a pas été densifiée). La cuisson sous vide fait passer le taux de porosité de 4% pour une céramique atmosphérique à 0,1% [2, 5, 11].

- **température et cycle de cuisson :**

L'augmentation de la température ou du temps de cuisson entraîne une augmentation de la résistance mécanique en permettant la densification du matériau. Cependant, au-delà d'un certain

seuil ou lors de la multiplication des cuissons les performances mécaniques diminuent en raison de la dissolution de certaines phases cristallines dispersées [2, 11].

- **les contraintes internes :**

Elles résultent d'un différentiel de coefficient de dilatation thermique entre les différentes phases du matériau et le support (métal ou céramique d'infrastructure).

- **La microstructure :**

La résistance mécanique augmente avec la proportion de la phase cristalline et sa dispersion, l'état de surface, le glaçage qui permet d'améliorer les propriétés mécaniques des céramiques feldspathiques en obturant les pores et les fissures d'environ 400%. De plus, la glaçure possédant un coefficient de dilatation thermique plus faible que celui de la céramique sous-jacente, elle met la surface en compression[2, 11].

I.1.6.2. Les propriétés physiques :

I.1.6.2.1. Propriétés thermiques :

En raison de leur structure, les céramiques dentaires sont des isolants thermiques, leur conductivité thermique est faible $0,01 \text{ J/s/cm}^2 \text{ (}^\circ\text{C/cm)}$. Leur coefficient de dilatation thermique α est variable selon leur emploi :

Pour les céramiques destinées aux couronnes-jacket cuites sur matrice de platine, il est de 7 à $10 \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{C}$, et pour les céramo-métalliques il est de 13 à $15 \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ pour être accordé à celui des alliages constituant les infrastructures. Cette augmentation est obtenue en élevant la teneur en K_2O du verre (>10 %) afin de permettre la cristallisation de leucite [2, 4, 5, 11,16].

I.1.6.2.2. Propriétés électriques :

Les céramiques dentaires sont des isolants électriques, un déplacement de charge ne pouvant s'effectuer que par diffusion ionique.

I.1.6.2.3. Masse volumique :

Elle varie de 2.4 g/cm^3 pour une céramique conventionnelle à 3 g/cm^3 pour une céramique alumineuse. Elle est très dépendante du taux de porosité, donc des conditions de mise en œuvre [2].

I.1.6.2.4. Propriétés optiques :

Au-delà des propriétés optiques, c'est l'impression visuelle qui compte. Celle-ci résulte de la combinaison de nombreux facteurs relatifs aux propriétés optiques de la surface, des différentes phases, des différentes couches, de la couleur et du spectre de lumière. Les rendus vont de l'opaque au translucide en fonction de la composition, de la nature chimique, de la taille des charges cristallines et des pigments repartis dans la phase vitreuse. Les propriétés optiques sont caractérisées par la réflexion, l'indice de réfraction, la fluorescence et la couleur pour reproduit l'aspect naturel de la dent [2, 11].

I.1.6.3. Propriétés chimiques :

Les céramiques se trouvent dans une configuration énergétique basse quand à leur potentiel chimique. Elles sont en conséquence plus stables vis-à-vis de leur environnement que les métaux [2].

I.1.6.4. Propriétés biologiques :

Les céramiques dentaires sont biocompatibles en raison de leur stabilité chimique offerte par la nature des liaisons qu'elles possèdent. Elles sont plus stables vis-à-vis de leur environnement que les métaux, mais ne sont pas complètement inertes en milieu buccal surtout quand il s'agit des céramiques à basse fusion ou la proportion des alcalins et alcalino-terreux est plus importante. Le comportement des céramiques en bouche va dépendre en majeure partie par leur état de surface donné par la qualité de glaçage, limitant ainsi la fixation de produits de dégradation buccaux et de plaque bactérienne [12].

I.1.7. Production des céramiques dentaires :

Les poudres de céramiques dentaires ne sont pas obtenues par des mélanges d'oxydes de synthèse, mais sont élaborées à partir de minéraux extraits de carrières. Leurs constituants minéraux principaux sont les feldspaths (75 à 85 % en poids). Ce sont des aluminosilicates alcalins [2].

- **L'orthose** est un feldspath potassique de forme $\text{K}_2\text{Al}_2\text{O}_3\text{6SiO}_2$. Constituant idéale de la matrice vitreuse, il se transforme au refroidissement en **leucite** $\text{K}_2\text{Al}_2\text{O}_3\text{4SiO}_2$ qui contribue à modifier le comportement dilatométrique de la céramique.

- **L'albite** est un feldspath sodique de forme $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_3\text{6SiO}_2$ qui est un verre plus fluide que l'orthose à température de cuisson.

Les feldspaths extraits des carrières sont à la fois sodiques et potassiques avec des rapports orthose / albite variables selon le gisement.

Les autres constituants mineurs sont le quartz (12 à 22 %) et le kaolin $\text{Al}_2\text{O}_3\text{6SiO}_2\text{2H}_2\text{O}$ (3 à 5 %). Il est classiquement incorporé en très faible quantité sous forme de fines particules dispersées pour améliorer la plasticité de la pâte crue lors du modelage.

La fabrication des poudres de la porcelaine suit les étapes suivantes :

- Les constituants minéraux et colorants finement broyés et tamisés sont mélangés dans l'eau pour former une pâte crue.
- On remplit avec cette pâte des moules aux parois enduites d'une poudre réfractaire et on procède à sa vitrification au four, à haute température.
- Le verre obtenu est refroidi puis finement broyé.
- Le produit final, tel qu'il sera commercialisé, est constitué de mélange de poudres ainsi obtenues avec les composés cristallins opacifiants et colorants dans une granularité s'échelonnant de 2 à 75 microns pour les céramiques sous vide, ou avec des particules fines en moindre quantité pour les céramiques atmosphériques. Ces mélanges sont constitués afin d'obtenir une céramique à l'intervalle de ramollissement le plus large possible et la plus dense possible avec une teinte et une translucidité souhaitées.

Ce mode de préparation permet d'obtenir des céramiques dentaires possédant des propriétés assez homogènes d'un lot à l'autre [2].

I.2. Les alliages dentaires :

Les systèmes céramo-métalliques se compose de deux parties : une partie céramique et une partie métal, cette dernière qui est utilisée principalement pour augmenter les propriétés mécaniques de la prothèse est formée à partir d'un alliage dentaire et elle est en contact permanent avec la gencive et subit aussi de différentes contraintes mécaniques ainsi que des attaques chimiques. Ce qui fait appel à des exigences du choix de ces alliages, à savoir une bonne biocompatibilité, l'inertie chimique et électrochimique élevée, la dureté et la rigidité, facilité de mise en œuvre (coulage, soudage et polissage)... etc.

I.2.1. La composition des alliages dentaires :

- Les alliages dentaires sont issus de la combinaison d'à peu près 30 métaux différents, l'American Dental Association (ADA) a établi une classification des alliages en 1984 selon leur composition et leur comportement électrochimique et leur niveau de noblesse en :
- Alliages précieux « High noble » HN.
- Alliages semi précieux « nobles » N.
- Alliages non précieux. « base métal » ou « predominanty base » PB [16].

I.2.1.1. Les alliages précieux « High noble » HN :

Contiennent au moins 60% (en poids) de métaux nobles dont un minimum de 40% (en poids) d'or, et comprennent les systèmes : or et platine (Au-Pt), or et palladium (Au-Pd) et or-cuivre-argent (Au-Cu-Ag) [11, 13, 15, 18, 19].

I.2.1.2. Les alliages semi précieux « nobles » N :

Contiennent au minimum 25% (en poids) de métaux nobles sans nécessité l'or et comprennent aussi plusieurs types **Tableau I.5** représente la composition en poids de quelques alliages dentaires.

	%Au	%Pd	%Pt	%Ag	%Cu	%Other
High noble						
Au-Pt-Pd-Ag	78.00	12.00	6.00	1.20		1 Fe; <1 In, Sn, Ir
Au-Cu-Ag-Pd I	77.00	1.00		13.54	7.95	<1 Zn, Ir
Au-Cu-Ag-Pd II	60.00	3.75		26.70	8.80	<1 Zn, In, Ir
Au-Pt-Pd	86.00	1.95	10.00			2 In; <1 Ir
Au-Pd-Ag-In	40.00	37.40		15.00		6 In; 1.5 Ga; < 1 Ir
Noble						
Au-Cu-Ag-Pd III	46.00	6.00		39.50	7.49	1 Zn; <1 Ir
Pd-Cu-Ga		75.90			10.00	6.5 Ga; 7 In; <1 Ru
Ag-Pd		53.42		38.90		7 Sn; <1 Ga, Ru, Rh
Pd-Ga-Au	2.00	85.00				10 Ga; 1.1 In; <1 Ag, Ru
Pd-Ag-Au	6.00	75.00		6.50		6 In; 6 Ga; <1 Ru

Tableau I.5 : Composition des principaux alliages « high-noble » et « noble » [19].

I.2.1.3. Les alliages « base métal » ou « predominanty base » PB :

Contiennent moins de 25% (en poids) de métaux nobles, et ils se répartissent en deux grandes classes : les alliages à base de nickel et les alliages à base de cobalt, ces derniers sont les plus utilisés pour les systèmes céramo-métalliques [11, 12, 13, 15, 17, 18, 19].

I.2.1.3.1. Les alliages nickel-chrome (Ni-Cr) :

Appelé aussi « superalliages » utilisés en odontologie depuis 1960. En plus de l'avantage financier, les alliages nickel-chrome ont de meilleures propriétés pour l'utilisation en tant que chape de restauration céramo-métallique, il s'agit de dureté et d'élasticité plus important comparés à l'or, ce qui permet de diminuer l'épaisseur du support métallique laissant ainsi plus de place pour le matériau cosmétique, tout en conservant des propriétés mécaniques adéquates. De plus, leur coefficient d'expansion thermique (C.E.T.) est proche de celui des céramiques dentaires ce qui permet d'éviter les fractures durant les cycles de cuisson et de refroidissement. On distingue trois types :

- -Ni-“high” Cr (16 à 27%)-“high” Mo (>6%)
- -Ni-Cr
- -Ni-Cr-Be [11].

I.2.1.3.2. Les alliages cobalt-chrome (Co-Cr) :

Il a été déposé pour la première fois par HAYNES en 1907, et connu sous son nom commercial « stellite ». Cette alliage est le plus utilisé en prothèses dentaires céramo-métalliques non seulement pour leur faible coût, mais aussi leur propriétés mécaniques et biologiques élevées notamment la bonne rigidité sous faible épaisseur ainsi qu'une biocompatibilité comparable à celle des métaux précieux. En 1909 que ERDLE et PRANGE des laboratoires « Austenal® » ont développé les alliages cobalt-chrome-tungstène (Co-Cr-W) et cobalt-chrome-molybdène (Co-Cr-Mo) pour des usages dentaires. L'alliage cobalt-chrome-molybdène a été appelé « vitallium® » [11, 12, 13, 15, 17, 18, 19].

I.2.1.3.3. Composants principaux :

Le cobalt (Co) : il permet d'augmenter le coefficient de dilatation thermique et joue le rôle d'un durcisseur.

Nickel (Ni) : résistant à la corrosion au milieu buccal, il possède un coefficient de dilatation thermique (CDT) proche à celui de l'or ce qui permet son utilisation pour les céramiques destiné

au recouvrement des alliages précieux. Cependant il est considéré comme allergène surtout chez les femmes.

Le chrome (Cr) : Au sein d'un alliage, son rôle est d'augmenter la dureté, la résistance à la corrosion et à la pigmentation, en formant une très fine couche de passivation à la surface des alliages [17].

I.2.1.3.4. Composants mineurs :

Molybdène (Mo) : rend l'alliage plus dense et plus compact. Il augmente également la résistance à la corrosion, influence la production d'oxydes et joue un rôle d'un durcisseur.

Le tungstène (W) : il durcit l'alliage en s'incorporant dans le réseau cristallin des alliages nickel-chrome.

L'aluminium (Al) : agent durcissant qui influence la formation d'oxydes.

Le silicium (Si) : il améliore la coulabilité et capte les oxydes prévenant ainsi l'oxydation d'autres éléments durant la fusion.

Le manganèse (Mn) : capte les oxydes et joue le rôle d'un agent durcissant.

Le bore (B) : agent désoxydant, il abaisse le point de fusion de l'alliage, réduit sa ductilité et diminue sa tension superficielle en améliorant ainsi sa coulabilité.

Le béryllium (Be) : il joue le rôle d'un agent durcisseur, abaisse la température de fusion, augmente la fluidité et améliore ainsi la coulabilité de l'alliage [17].

I.3. La liaison céramique-métal :

Différentes expériences ont mené à dire que la surface de l'alliage métallique se lie à la couche de porcelaine par trois liaisons :

- Liaison mécanique.
- Liaison physique.
- Liaison chimique [15].

I.3.1. la liaison mécanique :

Celle-ci n'est pas constituée en tous sens du mot car elle s'effectue sans échange de matière, et sans aucun type d'interaction. Elle est due à l'emprisonnement de la céramique fondu lors de refroidissement, par les irrégularités et les égratignures existantes sur la surface du support métallique. Pour éviter tout risque d'apparition de tensions entre les deux matériaux, Les coefficients de dilatation thermique pour les deux parties (céramique et métal) doivent être très proches, et il est préférentiel d'avoir celui du métal légèrement supérieur à celui de la céramique [15].

I.3.2. la liaison physique :

Ce type de liaisons est dit de Van Der Waals, et sont directement reliées au phénomène d'adsorption physique c'est en fait une interaction qui est due à la polarisation électrique des atomes lors du recuit du dépôt de la céramique [15].

I.3.3. la liaison chimique :

L'oxydation joue un rôle très important dans la formation d'une liaison chimique entre le métal et la céramique d'où l'ajout de quelques éléments pour les alliages Co-Cr-Mo, on parle de : tungstène, manganèse, silicium... etc. Les poudres céramiques opaques contiennent aussi des oxydes d'étain et de titane. L'augmentation de la température joue un rôle important dans le dégazage et dans l'oxydation des surfaces, ainsi le degré d'oxydation est un facteur déterminant pour la formation de la liaison métal-céramique [15].

Chapitre II

Chapitre II : Les techniques de caractérisation

II.1. La diffraction des rayons X

La compréhension des propriétés physiques et chimiques des matériaux nécessite une connaissance de leur structure atomique, La diffraction des rayons X à cet égard est l'une des méthodes les plus performantes lorsque les matériaux sont cristallisés. Cette méthode ne constitue pas une analyse chimique, car les phases amorphes ne peuvent pas être déterminées, par contre elle permet d'établir les modifications cristallines (polymorphes) des phases présentes et de les quantifier.

II.1.1. LES RAYONS X

II.1.1.1 Définition et propriétés

Les rayons X sont des radiations électromagnétiques à haute fréquence produites par des transitions électroniques et la particule associée est le photon X. Il est possible de traiter un faisceau de rayons X soit comme une onde électromagnétique qui résulte de la propagation simultanée d'un champ électrique E et d'un champ magnétique H perpendiculaire entre eux, et qui a pour longueur d'onde moyenne 1Å , soit comme un faisceau de particules où on définit une masse moyenne qui est de l'ordre de $2,31 \cdot 10^{-32}\text{kg}$, avec une énergie moyenne de 12400 eV, et une vitesse qui est égale à celle de la lumière. L'interaction rayons X-matière (les électrons des atomes) est à l'origine des phénomènes de diffraction, cette interaction [20, 21].

II.1.1.2. Type de rayon X

On distingue deux types de rayons X :

- **Les rayons X durs**

Ils ont une grande énergie, donc une faible longueur d'onde, ils sont pénétrants. On les utilise dans les applications médicales (radiographie).

- **Les rayons X mous**

Ils sont réservés à l'étude des cristaux, ils sont utilisés dans le domaine de la radiocristallographie [22], la figure qui suit montre le domaine des longueurs d'ondes des rayons X.

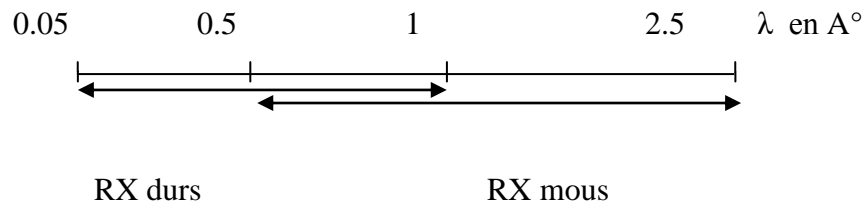


Figure II.1:le domaine des longueurs d'ondes des rayons X [23]

II.1.1.3. Production des rayons X

- **Tubes à rayons X**

Ils comportent essentiellement une enceinte sous vide dans laquelle sont placées deux électrodes entre lesquelles on peut établir une différence de potentiel élevée. A la cathode, on dispose un filament de tungstène chauffé par une source de courant variable. Celui-ci émet des électrons par effet thermo-ionique. Les électrons sont accélérés dans l'enceinte du tube à rayons X par une différence de potentiel de quelques dizaines de milliers de volts. Ils viennent frapper l'anode à une très grande vitesse, il y'aura une forte décélération ce qui engendre un rayonnement de freinage (rayons X) dont les propriétés dépendent de la nature de la cible métallique. Les rayons X proviennent du tube scellé au niveau de l'anticathode, à partir des 4 fenêtres en béryllium, séparées par un angle de 90° (**Figure II.2**) [21,22].

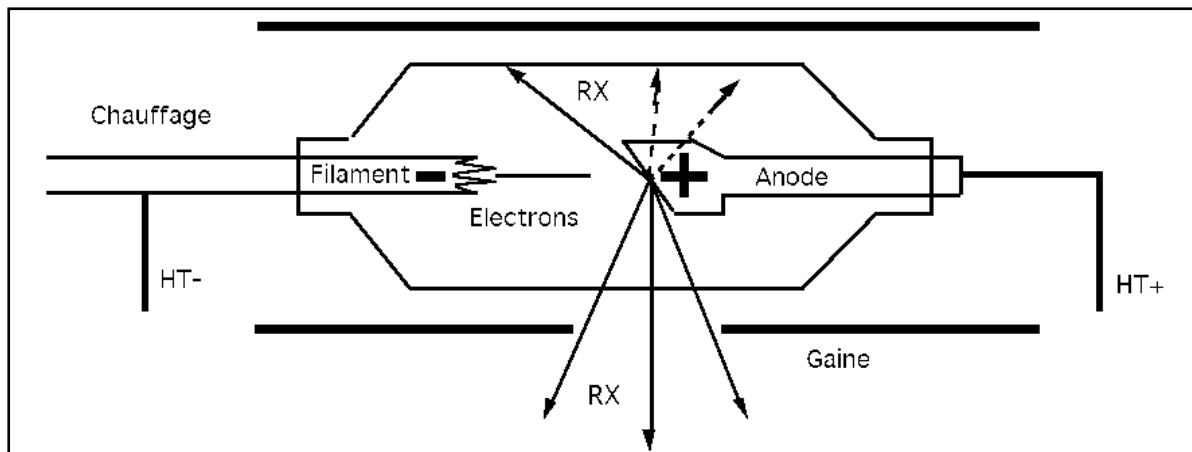


Figure II.2 : Tube à rayons X [23]

II.1.1.4. Le spectre des rayons X

C'est l'ensemble des longueurs d'ondes des rayons X émis par une anticathode donnée. On distingue deux spectres qui sont : le spectre continu et raies.

- **Le spectre continu**

C'est la suite continue de longueur d'onde X qu'émet l'anticathode sous une tension et dont l'intensité ne varie pas en fonction du numéro atomique de l'anticathode.

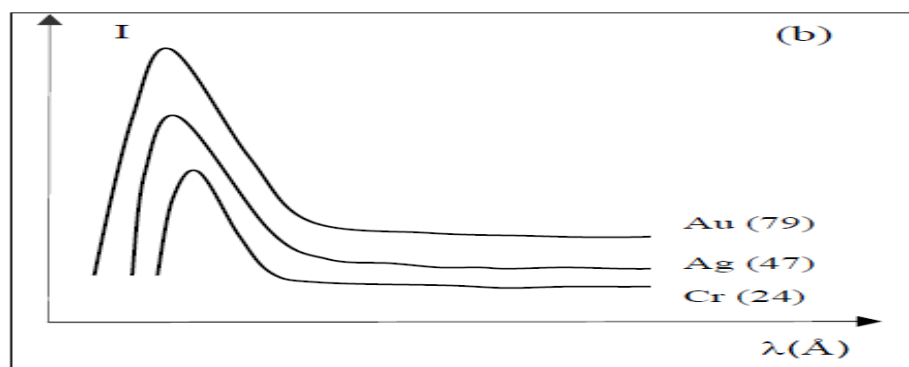


Figure II.3 : l'allure d'un spectre continu [23]

- **Le spectre de raies**

Lorsqu'on augmente suffisamment la tension entre la cathode et l'anticathode, on voit se superposer au spectre continu un spectre de raies qui dépend de la nature de l'anticathode utilisée[22].

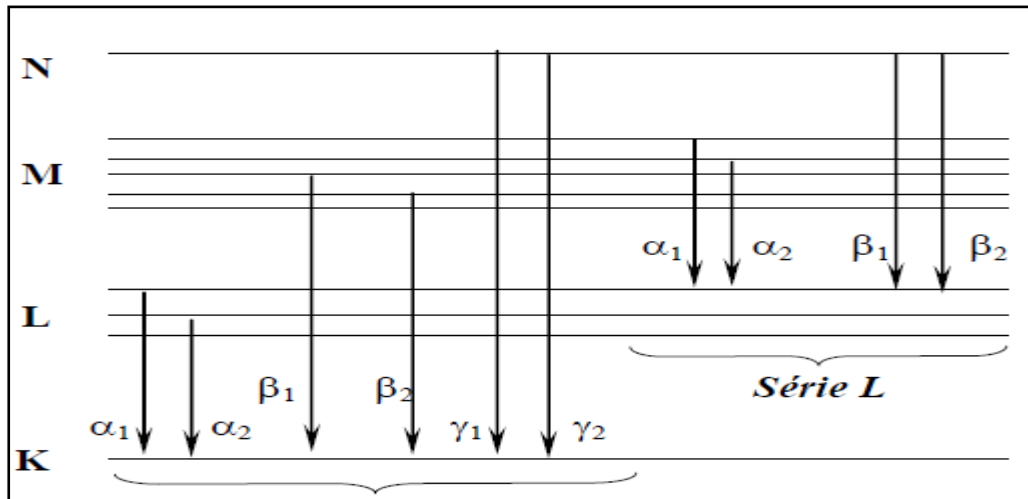


Figure II.4 : Schéma des transitions des raies caractéristiques d'un atome de cuivre [23]

II.1.1.5. Absorption des rayons X

Ce phénomène est observé lorsqu'un faisceau de rayons X incident est diffusé par un solide, si il y a élimination de certaines longueurs d'ondes on dit qu'il y a absorption [25].

II.1.2. Phénomène de la diffraction

La diffraction est le comportement des ondes lorsqu'elles rencontrent un obstacle qui ne leur est pas complètement transparent ; le phénomène peut être interprété par la diffusion d'une onde par les points de l'objet. La diffraction se manifeste par le fait qu'après la rencontre d'un objet, la densité de l'onde n'est pas conservée selon les lois de l'optique géométrique. La diffraction s'observe avec la lumière, le son, les ondes, les neutrons, également avec les rayons X. Elle est la signature de la nature ondulatoire d'un phénomène. Pour être mise en évidence clairement, l'obstacle que rencontre l'onde doit avoir une taille caractéristique relativement petite par rapport à la distance à laquelle l'observateur se place.

- Diffraction des rayons X

On utilise aussi souvent l'abréviation DRX, c'est une technique d'analyse physicochimique (universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés), fondée sur la diffraction des rayons X sur la matière cristalline.

II.1.2.1. Principe de la DRX

Les corps cristallins peuvent être considérés comme des assemblages de plans réticulaires plus ou moins denses. Les plans contiennent des atomes : certains plans contiennent bien plus d'atomes que d'autres en fonction de la formule chimique du minéral. Ces plans réticulaires sont séparés par des distances caractéristiques d , selon la nature du cristal ou du minéral considéré. Trois ou quatre distances réticulaires bien choisies permettent une reconstitution du réseau cristallin du minéral (**Figure II.5**).

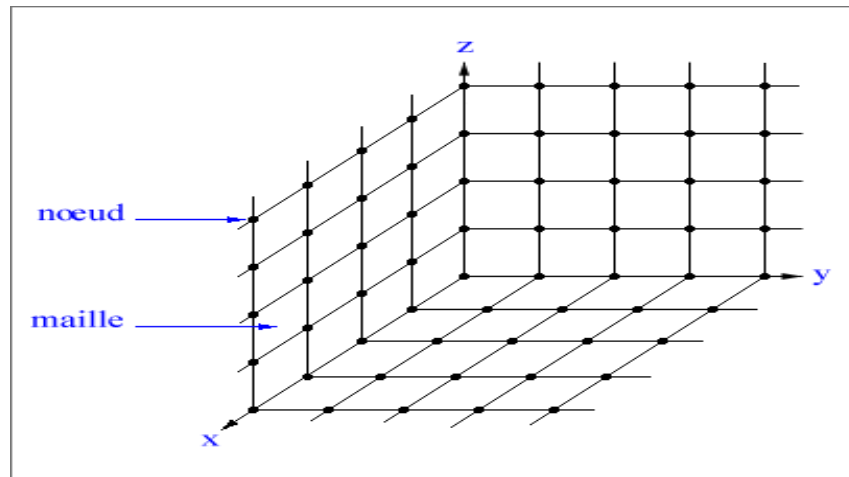


Figure II.5 : Organisation tridimensionnelle d'un cristal [23]

Avec un rayonnement de longueur d'onde suffisamment petit on peut obtenir des diffractions par les plans réticulaires d'un cristal. Cette réfraction est d'autant plus intense quand le plan est dense c'est à dire riche en atomes. La théorie a été élaborée conjointement par W.L. Bragg et G.Wulff : on l'appelle **la relation de Bragg**.

Un faisceau de rayons X incident de longueur d'onde λ sera réfléchi par une famille de plan (h,k,l) que dans la mesure où il rencontre ces plans sous un certain angle θ dit angle de Bragg tel que :

$$2d_{h,k,l} \sin\theta = n\lambda$$

θ : Angle de diffraction

λ : Longueur d'onde

n : Entier positif

$d_{h,k,l}$: Distance entre plans réticulaires.

Les phénomènes d'interférence entre les différents ordres de diffraction vont permettre une énergie suffisante des rayons X diffractés pour être détectés. [25, 26]

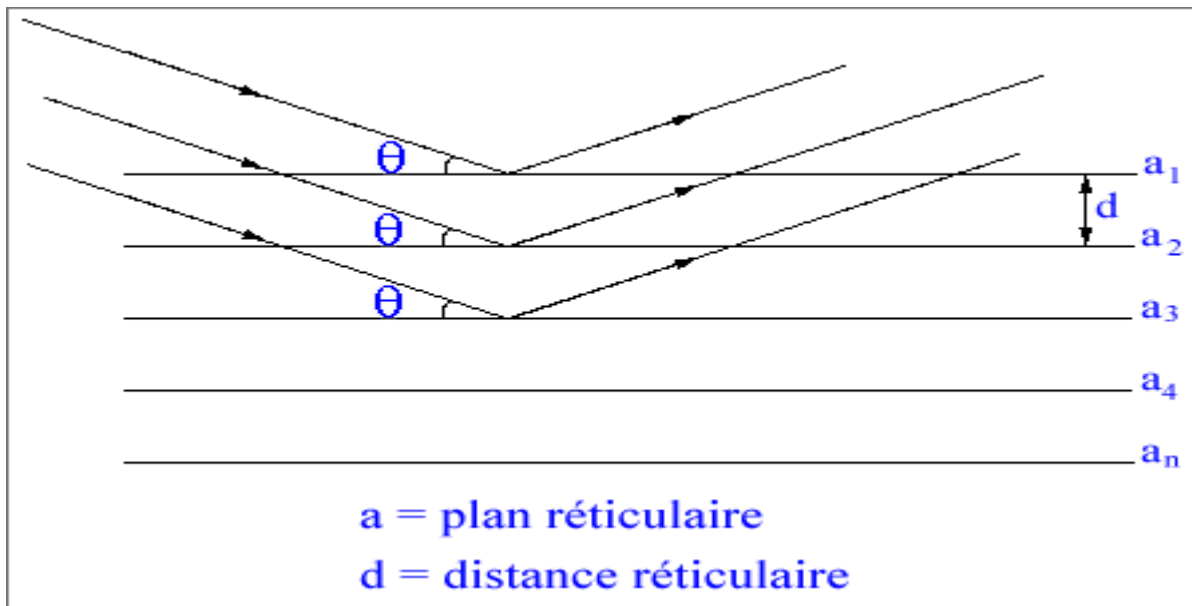


Figure II.6: Principe de la loi de Bragg [23]

II.1.2.2. Les conditions de diffraction

- **Équations de LAUE**

Elles permettent de déterminer les directions de diffraction. Les trois directions de diffraction doivent satisfaire simultanément :

$$a (\text{Cos}\alpha - \text{Cos}\alpha_0) = h\lambda \dots\dots\dots(1).$$

$$b (\text{Cos}\beta - \text{Cos}\beta_0) = k\lambda \dots\dots\dots(2).$$

$$c (\text{Cos}\gamma - \text{Cos}\gamma_0) = l\lambda \dots\dots\dots(3).$$

(1), (2) et (3) sont appelées équations de LAUE[20, 21, 26].

- **II.1.2.3.2. Relation de BRAGG**

La loi de BRAGG lie la longueur d'onde λ et la distance inter-réticulaire $d_{(h,k,l)}$ et l'angle de diffraction θ : $\text{Sin}\theta = n \lambda / 2d_{h,k,l}$

- **La sphère d'EWALD**

C'est une sphère de centre $\mathbf{0}$ et de rayon $R=1/\lambda$, centrée sur le cristal placé sur le trajet d'un faisceau de rayon X incident. Dans ce cas la direction sera définie par $\mathbf{0.0}' = \mathbf{S}_0$.

Où 0 est l'origine du réseau directe (le cristal) et 0' l'origine du réseau réciproque. La diffraction dans ce cas exige la présence d'un nœud hkl réciproque sur la sphère ce qui veut dire que si le nœud se situe à l'intérieur ou à l'extérieur de la sphère il n'y aura pas de diffraction [20, 21, 26].

II.1.2.3. Méthodes de la diffraction

Il existe plusieurs méthodes expérimentales de la diffraction des R.X sur les matériaux cristallisés. L'une a pour objet la détermination des distances inter-réticulaires : c'est la méthode des poudres.

- II.1.2.4.1. La méthode des poudres

C'est la méthode la plus utilisée dans les laboratoires au vue de sa simplicité et de la facilité d'obtenir l'échantillon qui est sous forme d'une poudre cristalline composée d'un grand nombre de microcristaux d'orientations aléatoires et dont les dimensions sont de l'ordre de 1 à 10 μm , ils sont aussi distribués de façon homogène dans tout le volume de la poudre, cette méthode qui demande très peu de matière permet de caractériser le matériau étudié (qualitativement et quantitativement) sans nécessiter la synthèse des monocristaux et sans altérer la substance contrairement à l'analyse chimique [21, 26, 28, 29].

Du point de vue qualitatif cette technique permet de déterminer :

- La composition chimique de la poudre, en comparant le spectre obtenu après la diffraction avec ceux contenus dans une base de données ;
- De déceler la présence d'impuretés ;
- De tester la cristallinité des matériaux.

Du point de vue quantitatif, elle permet d'étudier :

- Les paramètres cristallins ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$) ;
- Dans les cas simples les positions atomiques et le groupe d'espace ;
- Des mélanges des poudres, des solutions solides ;
- La présence d'un éventuel désordre structurale ;
- L'évolution en température des paramètres de l'échantillon.

- Principe de base de la mesure-méthode des poudres

La méthode générale consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X et à déceler l'intensité de rayon X qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. Les rayons X diffusés

interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des maxima dans certaines directions ; il s'agit du phénomène de « diffraction ». On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau, la courbe obtenue est nommée diffractogramme (**figure II.7**). La source utilisée est le tube à rayons X, muni d'un filtre monochromateur, la **figure II.8** représente un diffractomètre à poudre [20, 21, 25, 27].

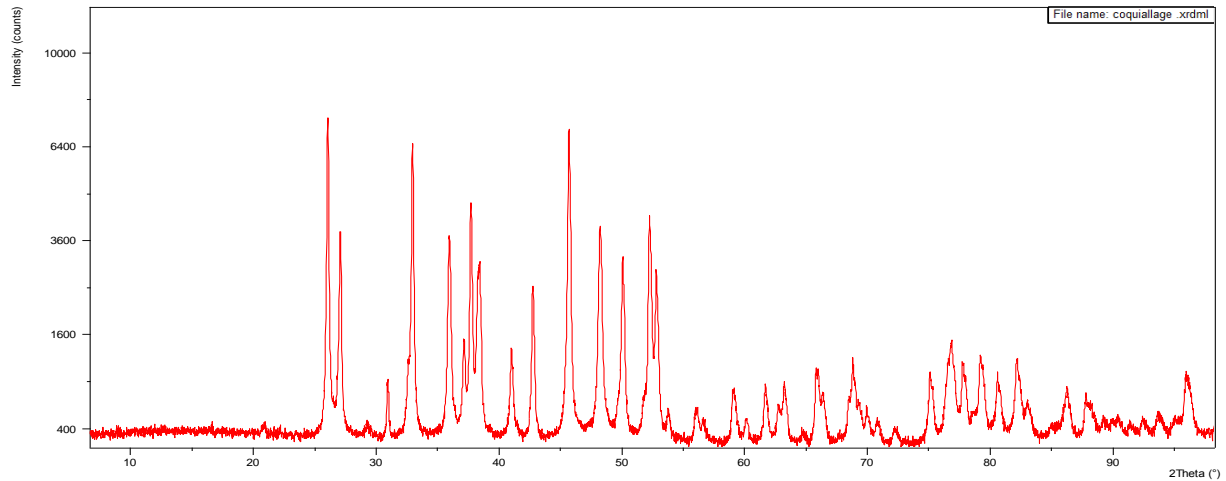


Figure II.7 : spectre de rayons x d'un coquillage méditerranéen composé de carbonate de calcium [23].



Figure II.8 : diffractomètre à poudre

II.2. La microscopie électronique à balayage

La microstructure des matériaux joue un rôle très important dans la variation de ses propriétés physiques, l'une des méthodes les plus connues et importantes est la microscopie électronique à transmission et à balayage, cette dernière permet d'obtenir des images en relief de surfaces de pratiquement tous les matériaux solides, à des échelles allant de celle de la loupe (x10) à celle du microscope électronique en transmission(x500.000 ou plus) [30].

II.2.1 Définition

La microscopie électronique à balayage (**MEB** ou **SEM** pour *Scanning Electron Microscopy* en anglais) est une technique de microscopie électronique, qui permet la caractérisation en haute résolution de la surface des objets, avec une taille comprise entre une dizaine de nanomètres et quelques millimètres. Elle est basée sur l'interaction électrons secondaires émis et rétrodiffusé par un échantillon qui est solide (principe interaction électrons – matière), ces électrons qui sont détectés permettent de reconstruire l'image objet [24, 31,...,36].

II.2.2. Le microscope électronique à balayage

C'est un instrument complexe, (**figure II.9**) qui nécessite un apprentissage long et précis, il permet d'avoir des analyses aussi bien en topographie qu'en composition chimique avec une qualité des résultats étonnante, d'où sa grande utilisation dans les laboratoires d'analyse de recherches ainsi que dans les laboratoires industriels [23, 31].



Figure II.9 : microscope électronique à balayage menu d'un système d'acquisition EDS [32]

II.2.4. Principe de base du MEB

Un faisceau fin d'électrons balaie la surface d'un échantillon où se produisent des interactions, accompagnées essentiellement de :

- rétrodiffusion d'électrons du faisceau incident avec plus ou moins de perte d'énergie;
- émission d'électrons secondaires de faible énergie, provenant des couches externes des atomes de l'échantillon ;
- émission de rayons X, concurrentiellement avec les électrons Auger;
- émission de photons UV-visible ;
- écoulement d'un courant vers la masse [31].

Les signaux précédents peuvent servir à former une image. Le détecteur de base du MEB récupère un mélange en proportion variable d'électrons secondaires et d'électrons rétrodiffusés, proportion dépendant de l'énergie primaire, de la distance échantillon-objectif, de l'angle d'incidence du faisceau primaire, du matériau observé. D'autres détecteurs permettent de discriminer les électrons secondaires des électrons rétrodiffusés [30].

Le schéma ci-dessous présente le principe de fonctionnement général du MEB, avec les différents éléments de la colonne.

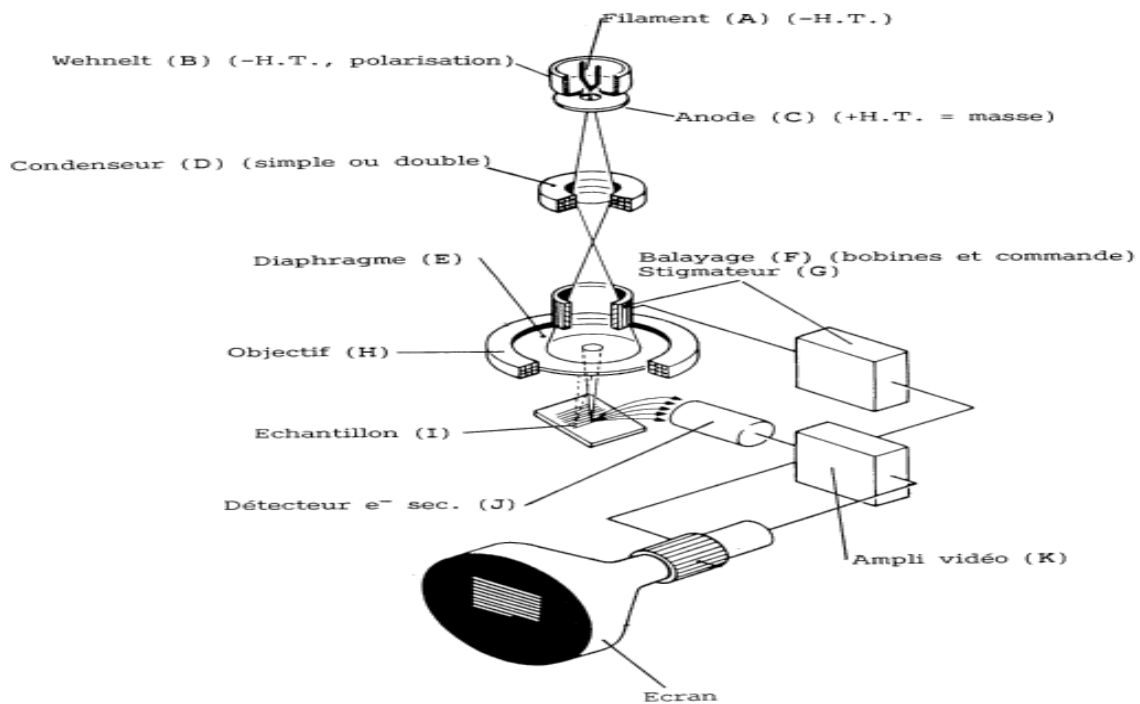


Figure II.10 : Schémas de principe du Microscope électronique à balayage [30]

II.2.4.1. Interaction électron-matière

En microscopie électronique, le faisceau d'électrons primaires qui vient frapper la surface de l'échantillon entre en cohésion avec ses atomes le constituant tout en émettant un spectre de particules ou rayonnements : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons Auger ou rayons X[31,..., 36].

- Électrons secondaires

Lorsqu'un électron primaire du faisceau incident cède une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction de l'atome de l'échantillon, provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier. On appelle électron secondaire cet électron éjecté et dont l'énergie est faible (environ 50 eV), ce qui rend leur émission possible seulement dans les couches superficielles proches de la surface. Chaque électron primaire peut créer un ou plusieurs électrons secondaires.

- Électrons rétrodiffusés

Les électrons rétrodiffusés (*back-scattered electrons*) résultent des interactions élastiques ou quasi-élastiques des électrons du faisceau primaire avec des noyaux d'atomes de l'échantillon.

Les électrons sont réémis dans une direction proche de leur direction d'origine avec une faible perte d'énergie et sont récupérés avec une énergie relativement élevée et plus importante que celle des électrons secondaires, allant jusqu'à 30 KeV.

- Électrons Auger

Lorsqu'un électron d'une couche profonde est éjecté sous l'effet du bombardement par un électron primaire, et l'atome entre dans un état excité, la désexcitation peut se produire soit en émettant un photon X (transition radiative ou fluorescence X), soit en émettant un électron Auger (effet Auger), ce dernier a lieu lorsqu'un électron d'une couche supérieure vient combler la lacune créée par l'électron initialement éjecté.

- Rayon X

Lorsqu'un atome s'excite à une couche interne sous l'impact d'un faisceau d'électrons incident à haute énergie. La désexcitation par remplissage de l'ordre énergétique de la structure électronique engendre une émission d'un rayonnement X dont l'analyse permet d'obtenir des informations sur la nature chimique de l'atome (l'EDX) [32,33, 35].

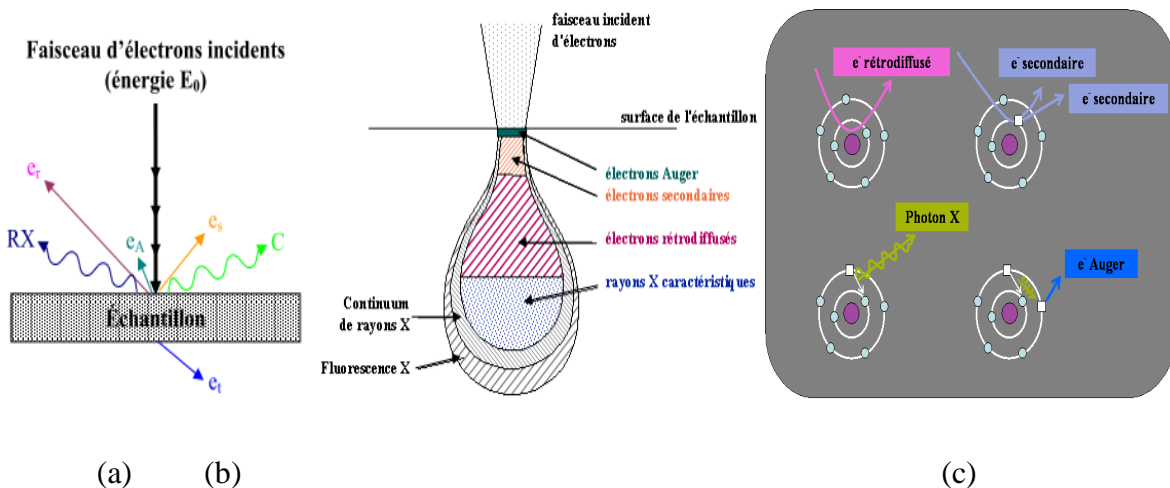


Figure II.11 : (a)interaction entre le faisceau d'électrons et la surface de l'échantillon [35], (b) la poire de diffusion [32],(c) l'interaction électrons/matière : rayonnements émis par les atomes sous un faisceau d'électrons[34]

II.2.5. Instrumentation

- La colonne

Elle contient plusieurs parties : le canon à électrons, des lentilles électromagnétiques (condenseurs) qui permettent de régler l'illumination comme la taille du faisceau impactant l'objet dite taille de sonde, platine porte-objet mobile et des détecteurs d'électrons qui sont reliés avec un écran permettant la visualisation de l'image photographique. Pour un déplacement meilleur des électrons la pompe à vide assure une pression qui est de l'ordre de $1,5 \cdot 10^{-2}$ Pa ($1,5 \cdot 10^{-7}$ bar)[32,..., 37].

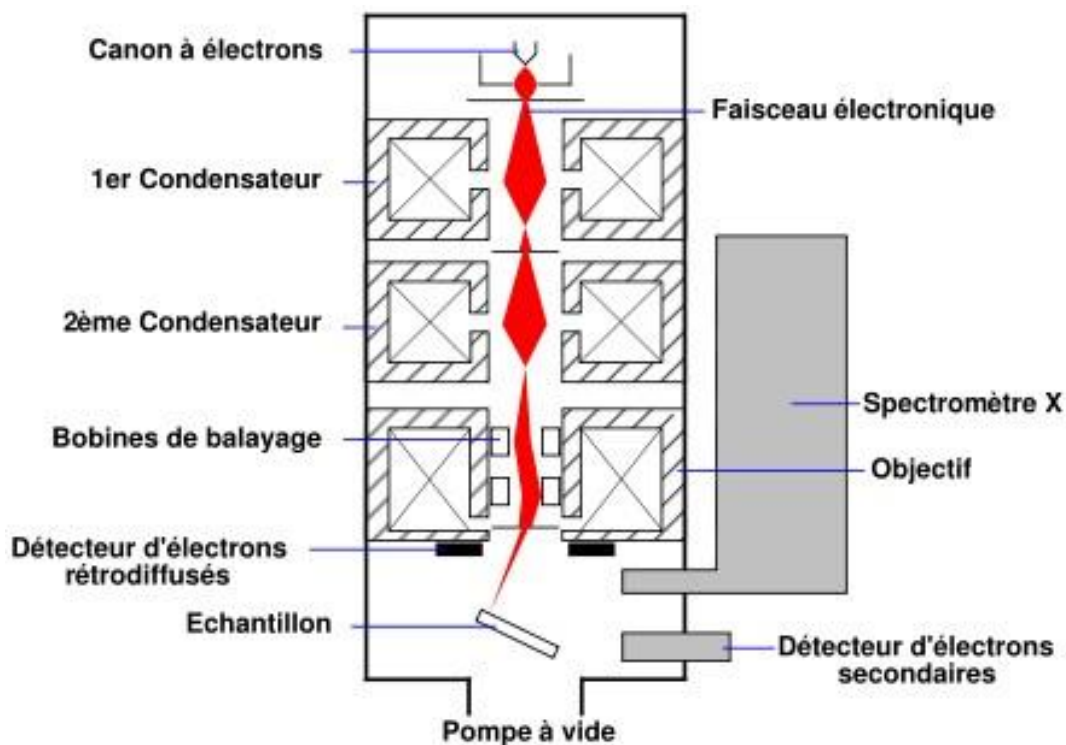


Figure II.12 : Schémas représentant les différentes parties d'un microscope électronique à balayage équipé d'un détecteur de rayons X « EDS » [31]

- Canon à électrons

Généralement de type thermo-ionique, la cathode est un filament de tungstène qu'on chauffe avec un courant électrique d'intensité 2,5 A (**figure 13**). Ceci permet d'arracher des électrons par effet thermoélectronique qui seront repoussés vers le centre du wehnelt et attirés par l'anode portée à une tension d'environ 15 kV, avec une vitesse qui est de l'ordre de 50000 km.s⁻² [33].

- Un système de focalisation et balayage

On utilise habituellement des bobines magnétiques (**figure 14**) qui permettent le balayage selon deux axes perpendiculaires X et Y. Ce balayage est synchronisé avec celui d'un écran cathodique de visualisation. Elles sont constituées d'un enroulement enfermé dans une armature en acier canalisant le flux et comportant une ouverture (**figure 15**), l'axe du système se comporte donc comme une lentille. Le courant électrique crée un champ électromagnétique dans l'entrefer de la lentille. La variation du courant dans le bobinage fait varier la convergence de la lentille. Un jeu de lentilles "condenseur" focalise le faisceau sur un diaphragme [33,..., 36]

Le réglage de la première lentille permet de contrôler la densité du faisceau d'électrons en jouant sur sa divergence. La deuxième lentille "objectif" refocalise ce faisceau sur l'objet en un spot très fin (<15 à 200 Å)

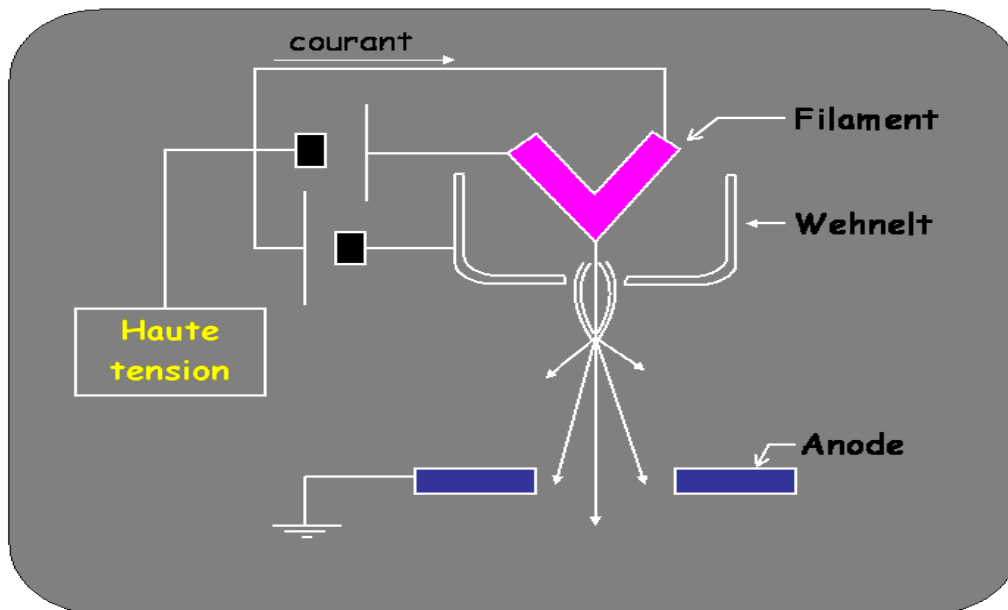


Figure II.13 : schéma d'un canon à électron [34]

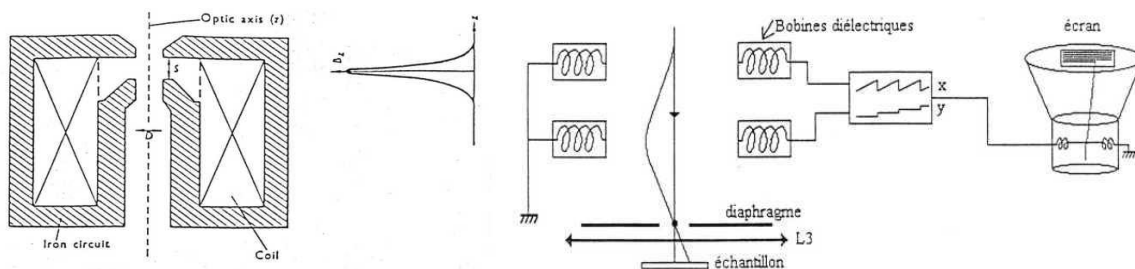


Figure II.14: Représentation schématique d'une bobine magnétique [34]. Figure II.15: Principe du balayage d'un MEB [34]

- Ensemble électronique

Contenant un tubes cathodiques ou écran, une source de tensions continues ou variables, un dispositif de commande qui permet à l'opérant de faire le grandissement, le contraste, la focalisation, ... etc[37].

- Système d'acquisition et de traitement des spectres

Pour l'identification des éléments chimiques détectés, et leur concentration [36, 37].

II.2.5. Mode d'imagerie

II.2.5.1. Image en électrons secondaires

Les images obtenues par les électrons secondaires est le mode classique d'observation de la morphologie de la surface (**figure II.16**). Les électrons secondaires captés proviennent d'un volume étroit (environ 10 nm), et sont attirés par une grille placée devant le détecteur d'électrons, polarisée positivement puis ils sont détectés alors que les électrons rétrodiffusés, qui ont une énergie plus élevée, ne sont quasiment pas déviés par le champ électrique produit par la grille du collecteur. La quantité d'électrons secondaires produite ne dépend pas de la nature chimique de l'échantillon.[32, 33].

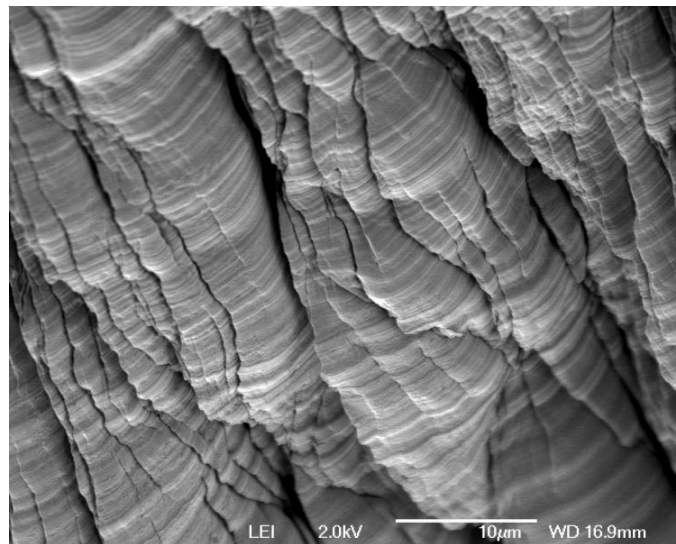


Figure II.16 : image en électrons secondaire de surface d'un copeau d'alliage cuivre-béryllium [30]

II.2.5.2. Imagerie en électrons rétrodiffusés

Contrairement au premier cas les électrons rétrodiffusés proviennent d'un volume plus important, le volume d'émission fait donc plusieurs fois la taille du faisceau, ces électrons traversent une épaisseur importante de matière avant de ressortir, la quantité d'électrons rétrodiffusés qui ressortent dépend donc de la nature chimique des couches traversées et le taux d'émission électronique augmente avec le numéro atomique. On obtient donc un

contraste chimique, les zones contenant des atomes légers apparaissant en plus sombre(**figure II.17**).

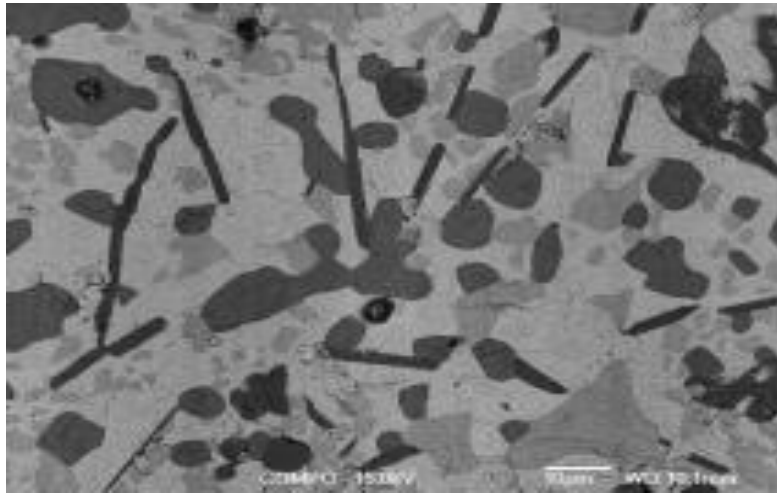


Figure II.17 : Images MEB en électrons rétrodiffusés d'une surface d'alliage InSnSb [30]

II.3. La microanalyse X

Il s'agit de l'analyse du spectre à rayons X obtenu lors du bombardement d'un solide par un faisceau d'électrons à haute énergie qui est de l'ordre de 10 à 40 e KeV, dans un MEB, les rayons x émis sont caractéristiques des éléments présents dans le solide. L'analyse de l'émission X de l'échantillon nous permet d'avoir des informations sur la composition chimique du point frappé par les électrons. On distingue deux types de microanalyse : spectrométrie à sélection d'énergie noté souvent EDX (Energy Dispersive X-ray spectrometry), ou EDS (Energy Dispersive Spectrometry) et la spectrométrie à dispersion de longueur d'onde noté (WDS : Wavelength Dispersive Spectrometry)[34, 36, 37].

II.3.1. Principe de l'EDX

Les électrons à haute énergie tapent sur l'échantillon considéré et ionisent ces atomes tout en arrachant les électrons de la couche profonde K, la désexcitation se fait alors par une transition des électrons qui ont un niveau d'énergie supérieure et qui vont descendre combler les lacunes produites par les électrons éjectés. On a dans ce cas un excès d'énergie qui sera évacué sous forme d'un rayonnement X, ou encore d'un électron Auger.

Les raies caractéristiques de l'échantillon permettent de l'identifier en utilisant la dispersion en énergie du faisceau de rayons X détecté par une diode Si dopée au Li, associée à un analyseur multicanal, qui fait un classement des photons X en fonction de leur énergie, et avec une résolution allant de 150 eV à 200 eV, on obtient à la fin un spectre [30, 34, 36, 37].

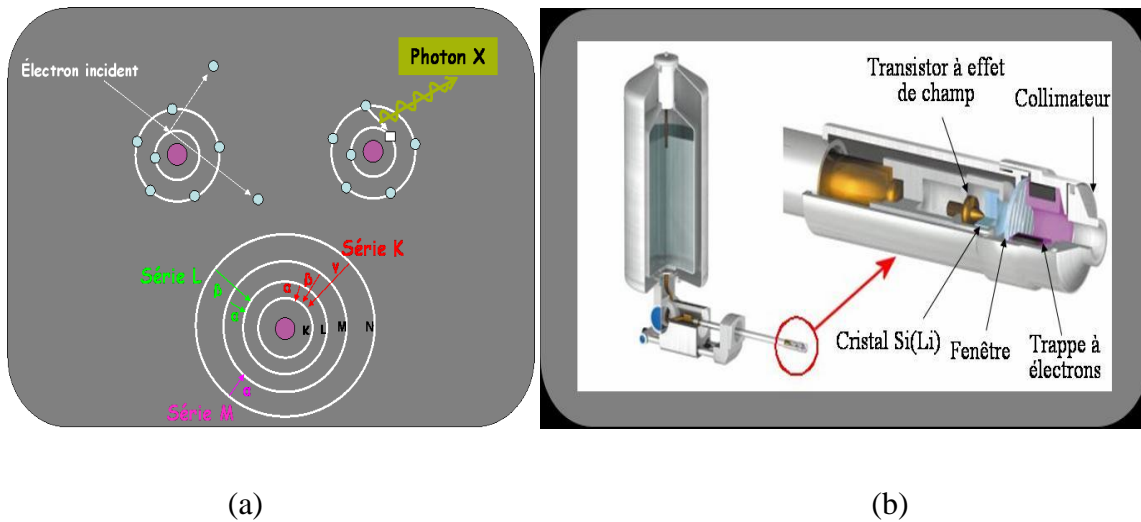


Figure II.18 : (a) Production des rayons X et nomenclature des raies, (b) Les différents composants du détecteur [34]

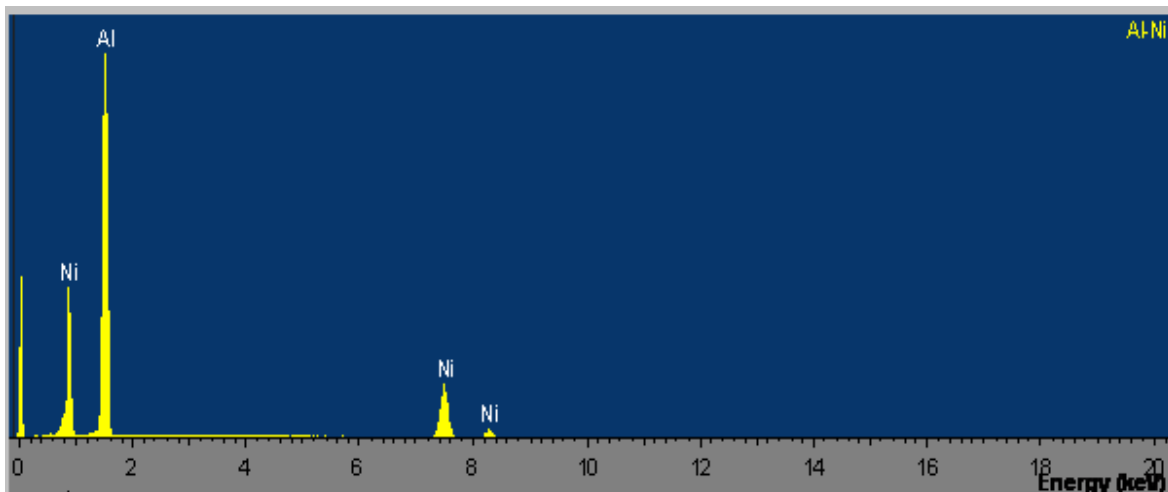


Figure II.19 : Spectre EDX d'un l'alliage Al-Ni[34]

II.4. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman découverte en 1928 par le physicien indien sir Chandrasekhara Venkata Raman représente un outil de caractérisation, et l'une des spectroscopies vibrationnelles qui est basée sur la diffusion inélastique de la lumière qui interagit avec les vibrations moléculaires résultant du décalage de l'énergie des photons vers le haut ou vers le bas. L'effet Raman des molécules est un cas particulier du problème général de l'interaction onde électromagnétique-matière avec échange d'énergie. Dans ce phénomène interviennent de toute évidence trois faits fondamentaux :

- La nature ondulatoire et quantique de l'onde électromagnétique.
- Probabilité d'interaction entre la radiation et la molécule.
- Les états d'énergie de la molécule [38, 39, 40].

II.4.1. Principe

La spectroscopie Raman s'appuie sur le phénomène de diffusion de la lumière. L'effet Raman résulte de l'interaction des photons d'une source de lumière monochromatique avec les molécules de l'échantillon, les émissions observées reflètent les polarisations induites par le faisceau électromagnétique exciteur en principe il s'agit d'un laser Argon émettant à 514.5 nm [38, 41]. L'échantillon à analyser diffuse la lumière de deux façons :

- **La diffusion Rayleigh**

C'est une diffusion élastique très intense, se fait à la même énergie E que la lumière incidente.

- **la diffusion Raman**

C'est une diffusion inélastique de faible intensité, se produit à des énergies légèrement différentes. Elle se produit à la fois à des énergies légèrement supérieures $E+e$ (diffusion anti-Stokes) et symétriquement à des énergies inférieures $E-e$ (diffusion Stokes, plus probables que la précédente). La figure schématise ce phénomène.

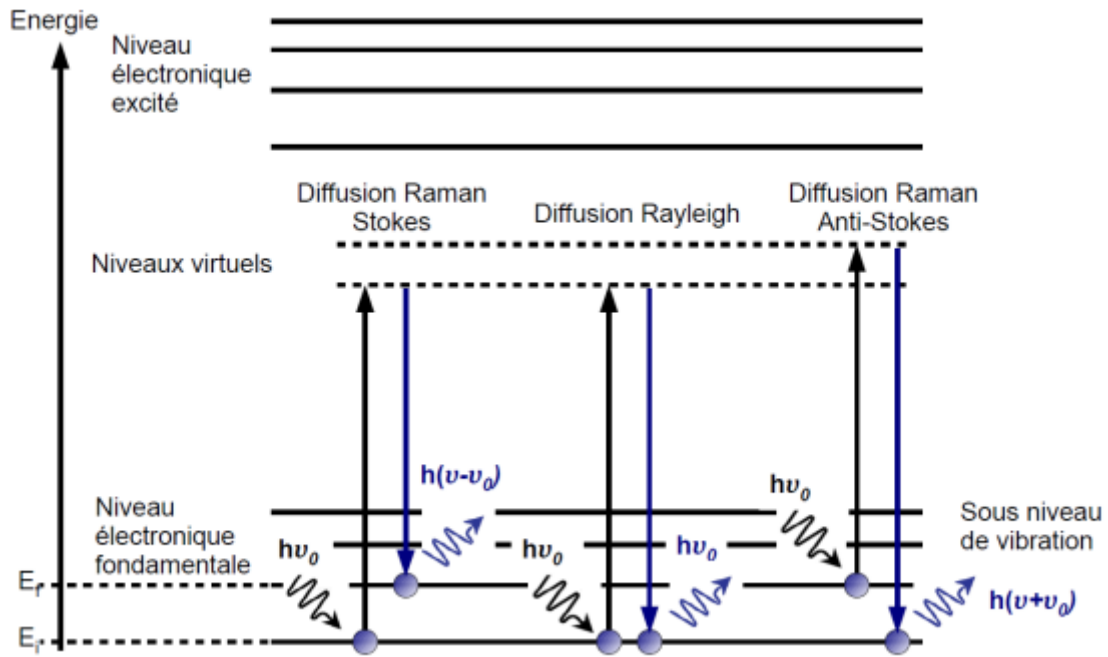
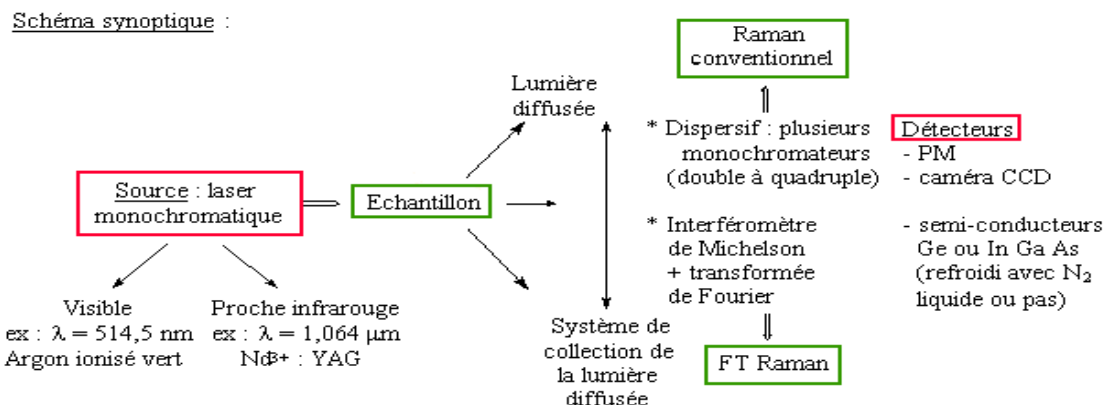


Figure II.20:Diagramme énergétique issu de la théorie quantique décrivant le processus d'excitation et de désexcitation photonique en diffusion Raman et Rayleigh[42].

II.4.2. Appareillage

On distingue deux grand types d'appareillage : les spectromètres Raman conventionnels et les spectromètres Raman par transformée de Fourier. Les éléments principaux sont indiqués dans la figure suivante.



Explication des sigles :

- PM = photomultiplicateur
- caméra CCD = Charged Coupled Device
- Ge : germanium
- In Ga As : Arsénure d'Indium dopé au Gallium
- Nd³⁺ : YAG : cristal d'un garnet d'yttrium aluminium dopé avec 3% d'ions Nd³⁺

Figure II.21:Schéma synoptique d'un spectromètre FT Raman [40]



Figure II.22: Spectroscopie Raman

Les radiations d'une source laser sont conduites dans une fibre optique jusqu'à l'échantillon à analyser. La lumière produite est reçue par un capteur, puis acheminée par une fibre optique jusqu'au séparateur. Couplé à un détecteur, celui-ci fournit alors des données sur l'échantillon qui vont être traitées et interprétées informatiquement [40].

Chapitre III

Chapitre III : Résultats expérimentaux et interprétation

Dans cette partie nous avons analysé, qualitativement et quantitativement un échantillon issu de céramique dentaire en utilisant quatre méthodes d'analyse différentes. La première qui a pour but la détermination de la structure cristalline de notre céramique ; il s'agit de la diffraction des rayons X, la deuxième méthode qui nous renseigne sur la morphologie et la taille des grains constituant l'échantillon est la microscopie électronique à balayage. La troisième technique est une techniques de microanalyse dite EDX (Energy Dispersive X-rays) s'effectue en parallèle avec la dernière technique et permet d'identifier les éléments chimiques et leurs concentrations. La dernière méthode que nous avons utilisée est une méthode d'analyse élémentaire, c'est la spectroscopie Raman.

Nous avons aussi assisté à la réalisation d'une prothèse céramo-métallique dans un laboratoire de prothèse dentaire. Les résultats obtenus par la caractérisation de la céramique, et les différentes étapes de la fabrication de la prothèse seront présentés dans ce qui suit.

III.1. Échantillon :

Nous avons choisis comme échantillon une porcelaine dentaire de la marque *Noritake Super Porcelain EX-3* (figure III.1), destinée aux couches de dentine dans l'habillage du métal en système céramo-métallique. C'est une céramique commercialisée sous forme de petits flacons contenant 10g de poudre fine est homogène, elle est fabriquée par la compagnie Japonaise NORITAKE.



Figure III.1 : Super Porcelain EX-3.

III.2. L'analyse à la DRX :

Nous avons utilisé la méthode des poudres. Sous cette forme, un très grand nombre de petits cristaux sont orientés dans toutes les directions de l'espace. Quand un rayonnement X traverse l'échantillon, un nombre suffisant de particules est orienté de manière à remplir les conditions de réflexion de Bragg, et ceci, pour toute équidistance d possible [11].

Nous avons analysé notre échantillon à l'aide d'un diffractomètre de poudre de marque X'Pert de PANALYTICAL muni d'un détecteur de type X'celerator. La radiation utilisée est la K_{α} du cuivre, de longueur d'onde $\lambda=1,54056\text{\AA}$, le domaine des angles 2θ choisi est compris entre 5° et 100° le pas est de 0.0167° en 2θ .

III.2.2. Interprétation des résultats :

Le diffractogramme obtenu est analysé à l'aide d'un logiciel High Score équipé d'une base de données PDF 2 pour déterminer, les différentes phases présentes dans l'échantillon.

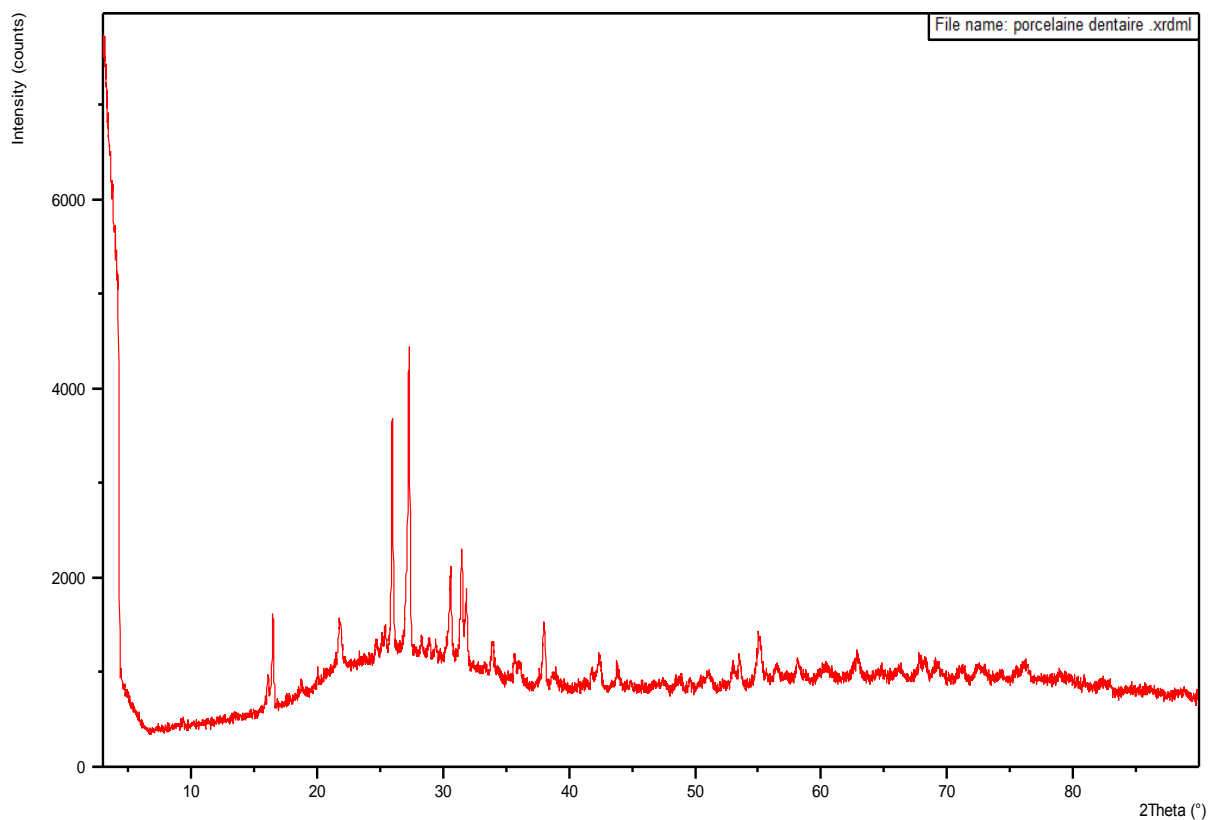


Figure III.2: spectre de diffraction X obtenu.

Les résultats de la recherche de phase montrent que la porcelaine dentaire analysée est composée uniquement d'une seule phase cristallisée qui est la leucite de formule chimique KAlSi_2O_6 . Les paramètres cristallins sont les suivants :

$$a = b = 13,0900 \text{ \AA}, c = 13,7500 \text{ \AA}, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ, V = 2356,04 \text{ \AA}^3$$

Le nombre d'unités élémentaires est de $Z=16$

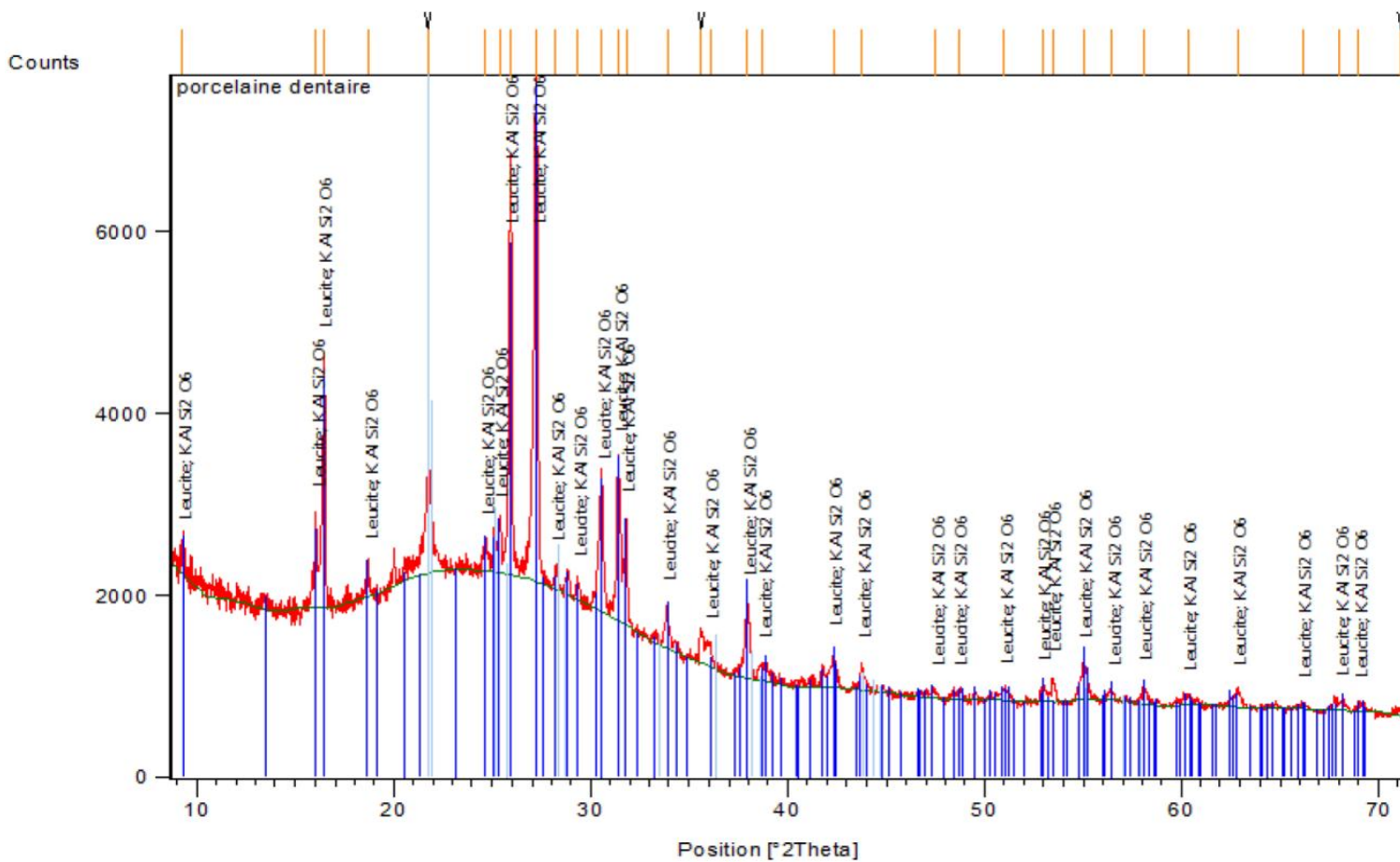


Figure III.3: identification de la céramique dentaire par Highscore muni de la base de données PDF 2.

III.3. L'analyse avec le MEB :

Notre échantillon a été examiné en microscopie électronique à balayage. L'imagerie utilisée a été obtenue par des électrons rétrodiffusés, ce qui nous a permis de déterminer la morphologie et des grains de la poudre céramique, et de voir aussi les phases. Cette technique est basée sur le balayage de l'échantillon par un faisceau d'électrons. Les électrons

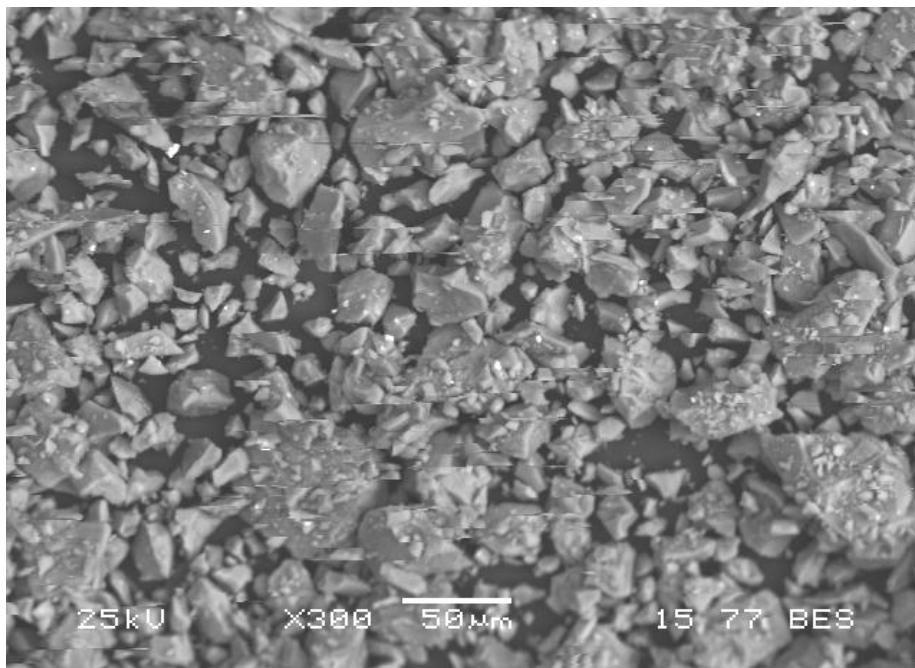
rétrodiffusés provenant de l'interaction électron-matière, sont reçus par un détecteur pour former une image après un balayage complet sur l'écran cathodique. L'analyse est effectuée sans métallisation à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type JEOL-JSM 6360.



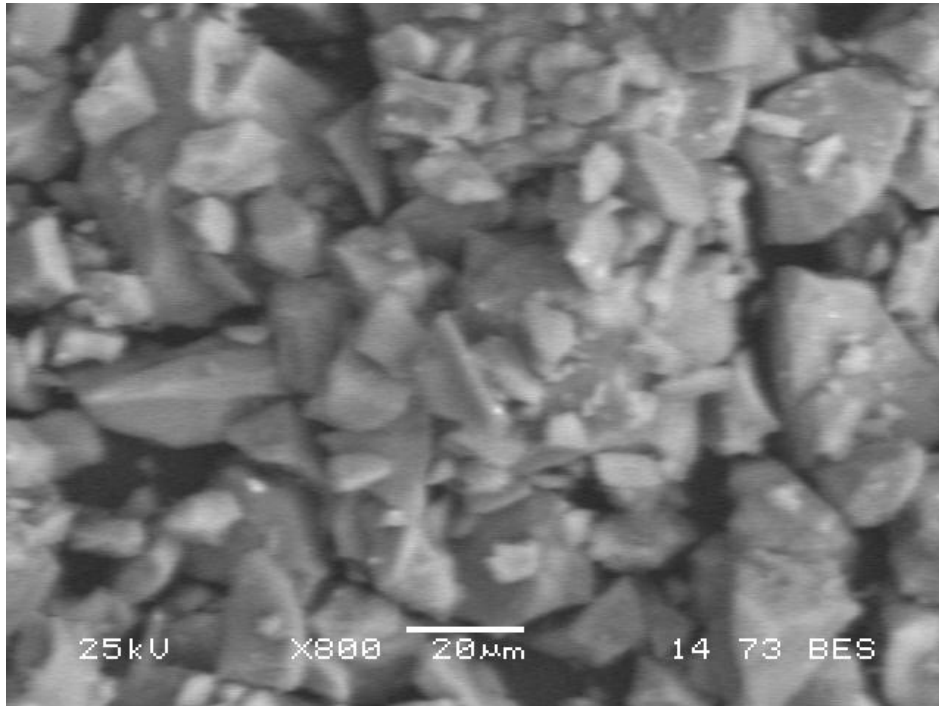
Figure III.4: Microscope électronique à balayage LSGM.

III.2.1. Image obtenue :

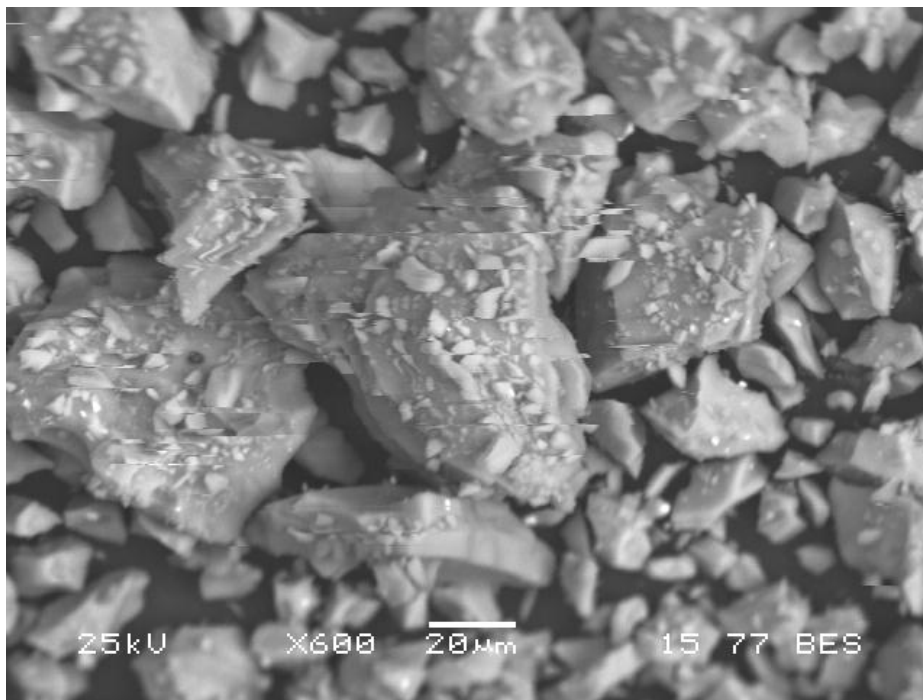
Les images obtenues avec les électrons rétrodiffusés, montrent un seul contraste de la céramique. Ceci signifie qu'elle est constituée d'une seule phase qui est la leucite déterminée précédemment par la DRX. Ces images nous a permis aussi de voir la dispersion des tailles des grains variant entre approximativement 2 à 50 μm .



(a)



(b)



(c)

Figure III.5: Images électronique de céramique dentaire obtenue par électrons rétrodiffusés.

III.4. L'analyse d'énergie dispersive (EDX) :

Le microscope électronique à balayage utilisé dans l'analyse précédente est muni d'un détecteur EDX refroidie à l'azote liquide (pour minimiser le bruit). Ce qui nous a permis d'effectuer une analyse élémentaire pour déterminer les espèces présente dans notre poudre porcelaine et leur teneur. Les résultats de la microanalyse est représenté dans ce qui suit:

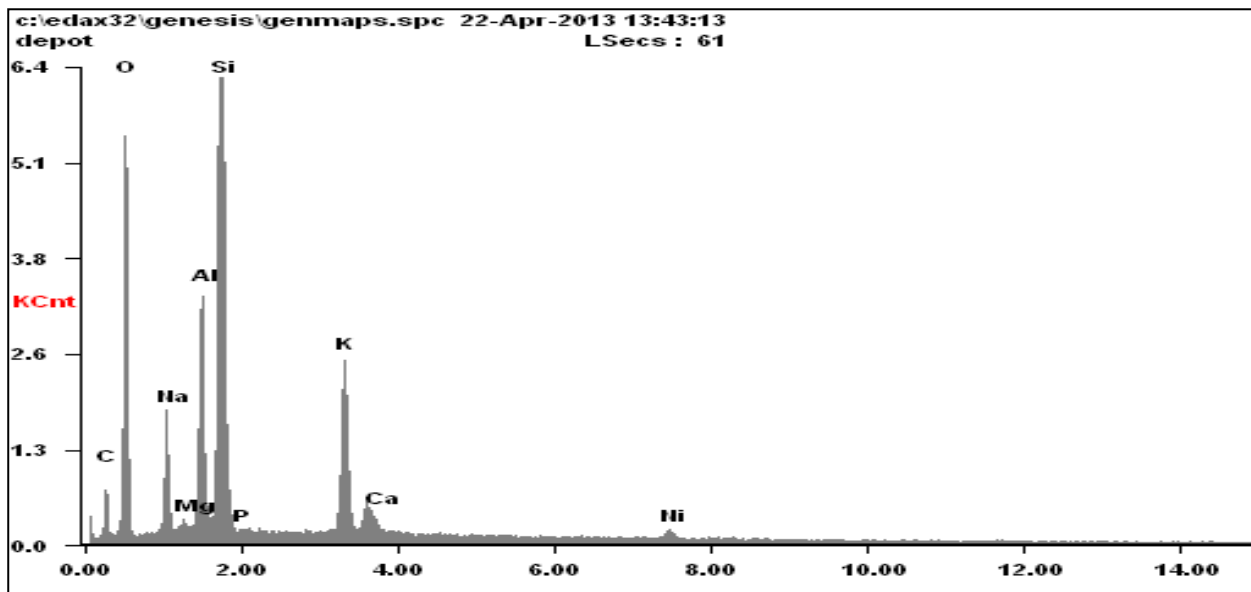


Figure 6 : Spectre EDX de l'échantillon.

Élément	% massique	% atomique
C K	17.90	26.96
O K	42.17	47.68
NaK	05.35	04.21
MgK	00.53	00.39
AlK	05.50	03.69
SiK	22.05	14.20
P K	00.13	00.07
K K	04.95	02.29
CaK	00.52	00.24
NiK	00.91	00.28

Tableau III.1: les pourcentages massique et atomiques des éléments chimique détectés après correction ZAF.

Le spectre obtenu par l'EDX nous donne tous les éléments constituant notre échantillon. Notre échantillon est composé de silicium (Si), d'oxygène (O), de potassium (K), d'aluminium (Al), et de sodium (Na). On peut aussi voir que les pics représentant les éléments qui restent ne sont pas très intenses, il s'agit du calcium (Ca) et du magnésium (Mg), qu'on trouve sous forme d'oxydes divalents (MgO) et (CaO), et qui sont introduit dans le verre, sous forme de carbonate (ainsi pour la calcite $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$), pour améliorer les caractéristiques de la matrice. Les éléments qui restent sont ajoutés en très faibles proportions, pour la coloration, comme le NiO.

Le tableau précédent donne les différents pourcentages des éléments. On peut constater ici qu'il y a un petit décalage des valeurs, comme celle de l'oxygène (47%) et qui doit être inférieur, si on prend en considération que l'analyse est effectuée en présence de l'air contenant de l'oxygène.

III.5. La spectroscopie Raman :

L'analyse a été faite par un spectroscope à fibres optiques, de la marque AVANTES, avec une diode laser qui fournit de la lumière verte de longueur d'onde $\lambda = 532 \text{ nm}$. Le spectre obtenu est le suivant :



Figure III.7 : le spectre Raman de la porcelaine dentaire.

Le spectre Raman obtenu, présente un pic très intense vers une longueur d'onde λ située aux environs de 4400 cm. La base des données pour cette technique partiellement nouvelle, n'est pas riche, ce qui nous a empêchés d'identifier les phases présentes dans l'échantillon.

III.6. Protocole de la fabrication d'une prothèse céramo-métallique :

Dans cette partie, nous avons assisté à la confection de quelques bridges céramo-métalliques. Ces derniers sont fixes ou mobiles et sont produits suivant des techniques précises, dont les étapes sont :

III.6.1. Préparation de l'armature métallique :

- La prise d'empreinte :

Celle-ci se fait chez le dentiste. Elles s'effectue avec un élastomère pour avoir les limites cervicales, on obtient à la fin ce qu'on appelle une empreinte négative.



Figure III.8: une empreinte dentaire [44].

- Construction d'un modèle positif unitaire :

C'est la première étape au laboratoire du prothésiste et consiste à couler l'empreinte négative avec du plâtre pour avoir le modèle unitaire appelé aussi empreinte positive. Cette empreinte est séchée et l'excès de plâtre est découpé avant durcissement.

- **Sculpture en cire :**

On étale une couche de cire chauffée avec la spatule, sur le modèle positif unitaire (MPU) ce qui permet d'obtenir une maquette (figure 8). On fixe, par la suite, une tige de coulée sur le sommet d'une cuspside linguale.

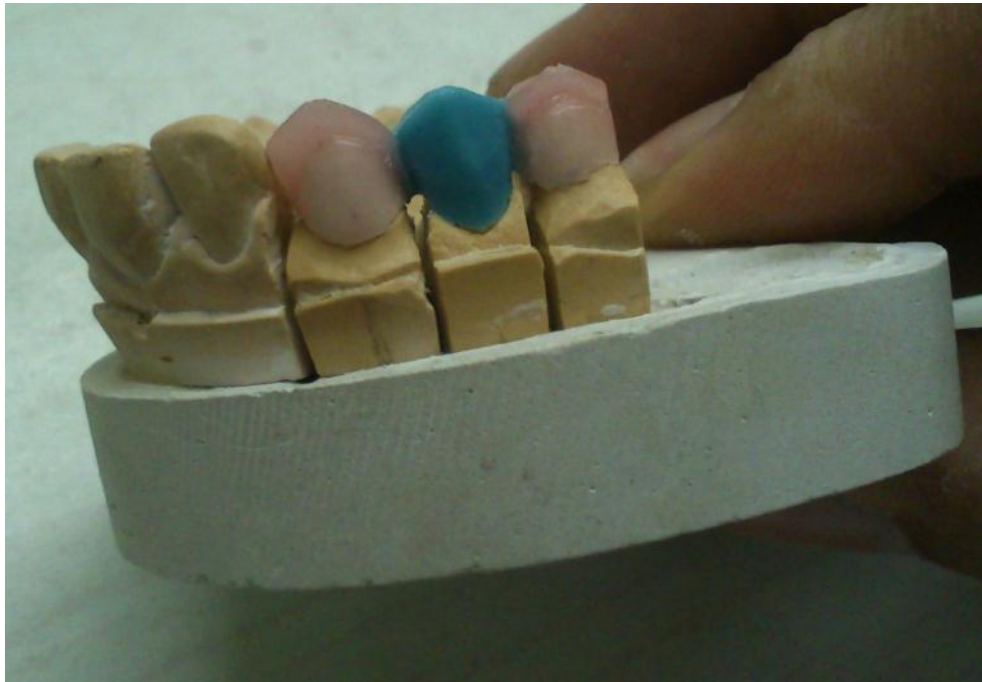


Figure III.9:maquette en cire sur MPU.

- **Mise en revêtement :**

On retire la maquette en cire du MPU pour la fixer sur un socle en cire. La tige de coulée est ensuite placée dans une cavité ménagée à la partie supérieure de ce socle (**figure III.10 (a)**) dans lequel on place un cylindre (**figure III.10 (b)**) qu'on remplit de revêtement. Après durcissement de 10 mn on chauffe le cylindre pendant deux heures durant laquelle toute la cire s'évapore et le cylindre atteint ainsi, une température proche de celle de la fusion de l'alliage dentaire.



(a)

(b)

Figure III.10 :(a) maquette en cire avec tige de coulée sur un socle, (b) cylindre sur socle.

- **Coulée de l'alliage dentaire :**

On fait fondre l'alliage métallique avec un chalumeau. La coulée s'effectue dans une fronde centrifugeuse, et sous l'action de la force centrifuge, l'alliage liquide s'insère dans le cylindre et remplit l'espace vide préalablement occupé par la cire et ayant exactement la forme de la prothèse. Après un refroidissement d'environ une heure, on démoule la pièce métallique en se débarrassant du revêtement (**figure III.11**).



(a)

(b)

Figure III.11: (a) démoulage de la pièce métallique, (b) la pièce métallique après démoulage.

- **Sablage, tronçonnage, ajustage et polissage :**

Le sablage consiste en un décapage en jet d'abrasif (sable appelé corindon), qui est projeté sous pression d'air dans la sableuse (**figure III.12**), cette opération a pour but l'élimination des résidus du matériau réfractaire (revêtement).



Figure III.12: injection d'abrasif dans la sableuse.

L'armature métallique subit d'autres opérations de finition et qui sont : le tronçonnage qui a pour but de sectionner les tiges de coulée, avec un disque à tronçonner (**figure III.12 (a)**). L'ajustage vient juste après, en grattant cette armature pour enlever les excès de métal et les rayures et pour donner une épaisseur uniforme à la porcelaine (**figure III.13 (b) et (c)**).

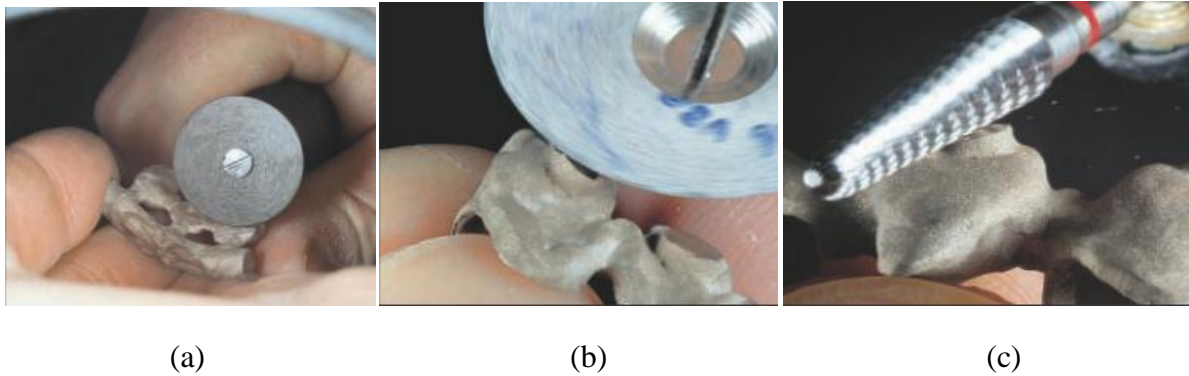


Figure III.13 : (a) tronçonnage, (b) et (c) ajustage [45].

On applique un deuxième sablage pour avoir une armature bien propre, puis on finit l'armature avec un polissage en utilisant de la pâte à polir. On obtient, ainsi, une armature prête à être utilisée (**figure III.14**).



Figure III.14 : armature métallique finie [46].

III.6.2. Habillage en céramique de la prothèse et cuisson :

Cette étape consiste à déposer plusieurs couches de céramique, sur le support métallique. La préparation de la céramique se fait en mélangeant la poudre céramique avec un liant dans

les proportions (2/3 de poudre pour 1/3 de liant) et on effectue, par la suite, des cuissons à de hautes températures, elle se fait également en plusieurs étapes :

- **Habillage en couche d'opaque :**

On utilise une céramique qui possède une teneur élevée en opacifiant, avec un liant qui est de l'eau mélangé avec l'acétone. À l'aide d'un pinceau, on applique une première couche d'opaque de la pâte obtenue, on laisse sécher pour quelques secondes et puis on applique une deuxième couche (**figure 15**). Cette couche doit masquer toute la surface de l'armature métallique. On sèche l'opaque à l'entrée d'un four électrique, à porte ouverte et à une température de 400°C (**figure 16**), pendant 2 mn pour une couronne (en ajoute environ 1 mn pour chaque dent en plus).



Figure III.15: application de la pâte d'opaque avec un pinceau [46].



Figure III.16 : séchage à l'entrée du four.

La cuisson se fait sous vide à 950°C pour 2 mn (**figure III.17**). Cette cuisson est appelée cuisson de dégazage de l'armature d'où l'utilisation du vide qui sert à aspirer les bulles d'air présentes, dans le but d'avoir une surface homogène, au cours de cette étapes il y a aussi formation de la liaison céramique-métal la **figure 18** représente une couche d'opaque cuite.



Figure III.17 : cuisson de l'opaque.



Figure III.18 : couche d'opaque après cuisson.

- **Habillage de la couche de dentine et d'émail :**

Pour la préparation de ces deux couches, on utilise comme liant de l'eau distillée, qu'on mélange avec la poudre de porcelaine, pour des raisons économiques on peut tremper le pinceau dans le liant, puis dans la porcelaine au lieu de les mélanger ensemble.

On monte la dentine (en choisissant la teinte désirée), avec une épaisseur spécifique qui dépend de la nature de la dent à confectionner (il faut aussi connaître l'anatomie de la dent), le montage se fait progressivement jusqu'à obtention de la forme désirée (figure 18), en effectuant à chaque fois des petites vibrations pour enlever l'excès de l'eau qu'on retire avec du papier absorbant.



(a)

(b)

Figure II.19 : (a) montage de la dentine, (b) forme obtenue après le montage.

De la même manière on monte l'émail, en se basant sur les zones qui doivent être transparentes pour reproduire l'aspect de la dent naturelle (**figure III.20**).



Figure III.20 : montage de l'émail

Pour prendre en compte la rétraction de cuisson, on doit surdimensionner le transparent de 10 à 15 % par rapport à la dent antagoniste. On brosse, ensuite, le surplus de la porcelaine avec un autre pinceau sec et on passe à la cuisson.

Dans un premier lieu, on doit sécher la porcelaine toujours à l'entrée du four, à 400°C pour un temps qui dépend de la masse de la porcelaine à cuire (2 mn au minimum pour une couronne). Le recuit s'effectue en deux paliers de la température. Le premier palier à 400°C et le deuxième à 920° C, avec une augmentation de 50°C/mn. Ainsi on effectue une cuisson des couche de dentine et d'émail pour 1 mn chacune et sous vide. Après cuisson on peut ajouter des corrections si nécessaire.

- **Le glaçage :**

Ceci a pour objectif de donner une brillance naturelle à la prothèse par voie chimique on appliquant le liquide de glaçage suivi d'un recuit à 930°C pour 10 mn. Le glaçage peut être effectué aussi par voie mécanique en polissant la surface de l'émail avec une gomme pour céramique et une pâte pour glaçage. La figure 20 représente une couronne dentaire avant et après glaçage.



(a)

(b)

Figure III.21 : (a) dent après cuisson, (b) dent finie [46].

Conclusion générale

Conclusion générale

L'utilisation de la porcelaine en dentisterie a été mise en évidence depuis longtemps. Aujourd'hui elle est considérée comme un matériau de choix vue ses bonnes qualités esthétiques et mécaniques ainsi que sa biocompatibilité conférées.

Ce travail est une initiation au domaine des biocéramiques dentaires du point de vue théorique mais aussi pratique avec la préparation de couche de dentine en prothèses céramo-métalliques. Il constitue aussi une bonne initiation pratique aux différentes techniques de caractérisation utilisées dans le domaine de la recherche sur les sciences des matériaux.

Les résultats obtenus avec la DRX ont montré que notre échantillon contient de la leucite, de formule KAlSi_2O_6 avec une structure cristalline quadratique. Le MEB nous a permis de voir la dispersion des grains dont la taille varie de 2 à 70 μm , et montre aussi un contraste uniforme confirmant ainsi le résultat de la DRX sur l'existence d'une seule phase. En parallèle le spectre EDX permettant de dévoiler tout les éléments constituant notre échantillon, même ce qui sont en très faibles proportions. La dernière analyse que nous avons effectuée en spectroscopie Raman va certainement être utile pour la communauté scientifique.

Enfin nous avons vu que la fabrication d'une prothèse dentaire céramo-métallique, suit un protocole bien déterminé, qu'il faut respecter pour aboutir au résultat désiré car toute erreur de fabrication n'est probablement pas réparable. Ainsi nos observations au laboratoire des prothèses dentaires, nous a permis non seulement de voir un exemple de l'application des sciences des matériaux à la vie courante pour constater l'importance de ce domaine, mais aussi de découvrir un métier appréciable qui demande de la précision de la concentration et surtout de la patience.